

Zeitschrift

für

anorganische und allgemeine Chemie

Gegründet von GERHARD KRÜSS, fortgesetzt von RICHARD LORENZ

Unter Mitwirkung von

A. BENRATH-Aachen, NIELS BJERRUM-Kopenhagen, J. N. BRÖNSTED-Kopenhagen, F. W. CLARKE-Washington, A. CLASSEN-Aachen, W. EITEL-Berlin-Dahlem, FRANZ FISCHER-Mülheim-Ruhr, F. FOERSTER-Dresden, F. HABER-Berlin-Dahlem, G. VON HEVESY-Freiburg i. B., K. A. HOFMANN-Berlin-Charlottenburg, O. HÖNIGSCHMID-München, F. M. JAEGER-Groningen, E. JANECKE-Heidelberg, A. KLEMENC-Wien, R. KREMANN-Graz, N. S. KURNAKOW-Leningrad, W. MANCHOT-München, J. MEYER-Breslau, W. NERNST-Berlin, I. u. W. NODDACK-Berlin-Charlottenburg, FR. PANETH-Königsberg i. Pr., P. PFEIFFER-Bonn, W. PRANDTL-München, E. H. RIESENFELD-Berlin, A. ROSENHEIM-Berlin, O. RUFF-Breslau, R. SCHENCK-Münster i. W., A. SIEVERTS-Jena, A. STOCK-Karlsruhe i. B., A. THIEL-Marburg (Lahn), M. TRAUTZ-Heidelberg, C. TUBANDT-Halle, H. v. WARTENBERG-Danzig-Langfuhr, R. F. WEINLAND-Würzburg, L. WÖHLER-Darmstadt

herausgegeben von

G. Tammann
Göttingen

und

Wilhelm Biltz
Hannover und Göttingen



LEIPZIG - VERLAG VON LEOPOLD VOSS

Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften von verschiedenem Umfang. 4 Hefte bilden stets einen Band. Der Abonnementspreis beträgt pro Band Rm. 20 —

Porto: Inland Rm. —.60, Ausland Rm. —.80

Ausgegeben am 1. Juli 1931

Dieses Heft enthält das alphabetische Autoren- und Sachregister für die Bände 196—198. Bibliotheken, die Einbandkosten sparen wollen, werden gut tun, immer 3 Bände mit dem dazugehörigen Register zusammen binden zu lassen.

I n h a l t

Den Arbeiten ist in Klammern das Datum des Einlaufes bei der Redaktion beigelegt

	Seite
R. SCHOLDER und H. HECKEL-Erlangen: Über Schwermetallphosphide. I. Mitteilung. Einwirkung von Hypophosphit auf Nickel- und Kobalt- salze. (8. Mai 1931.)	329
Z. KARAOGLANOV und B. SAGORTSCHEV-Sofia: Über den Mechanismus von Fällungsvorgängen. V. Einige Typen von Fällungsreaktionen. (13. April 1931.)	352
V. ČUPR und O. VIKTORIN Brunn: Experimenteller Beitrag zum Studium der Wasserstoffelektrode. (8. Mai 1931.)	363
OTTO RUFF und WALTER MENZEL-Breslau: Zur Thermochemie des Fluors: Die Bildungswärme des Fluorwasserstoffs, Chlorfluorids und Sauer- stofffluorids. Mit einer Figur im Text. (28. April 1931.)	375
Register der Bände 196, 197, 198	383

Bei der Redaktion eingegangene Arbeiten:

- G. SPACU und J. G. MURGULESCU: Über die Silberthiosulfate des Ammoniums,
Kaliums und Natriums. I. Mitteilung. Die Ammoniumsilberthiosulfate.
(2. Juni 1931.)
- G. TAMMANN und R. KOHLHAAS: Über ein Verfahren zum Aufsuchen von Um-
wandlungen kristallisierter Stoffe bei hohen Drucken. (5. Juni 1931.)
- O. KOERNER und H. SALMANG: Untersuchungen über den glasigen Zustand mit
Hilfe eines Dilatometers. (6. Juni 1931.)
- G. TAMMANN und J. ROCHA: Die Diffusion zweier Metalle ineinander unter
Bildung intermetallischer Verbindungen. (9. Juni 1931.)
- W. GEILMANN und F. WEIBKE: Beiträge zur analytischen Chemie des Rheniums.
VI. Eine einfache Trennung von Molybdän und Rhenium. (10. Juni 1931.)
- WILHELM JANDER: Der innere Aufbau fester anorganischer Verbindungen bei
höheren Temperaturen. IV. Mitteilung. Diffusionsfähigkeit und Leitver-
mögen einiger Doppelhaloide. (10. Juni 1931.)
- WILHELM FEIT: Die spezifischen Gewichte wäßriger Lösungen von Perrhenium-
säure. (12. Juni 1931.)
- WILHELM FEIT: Über die Monosulfoperrheniumsäure. (12. Juni 1931.)
- E. FRITZMANN und M. ZUHN: Zur Kenntnis des Osmiums. Einwirkung verschie-
dener Oxydationsmittel auf Osmiumsulfid. Abhandlung IV. (17. Juni 1931.)
- H. DÜNWALD und C. WAGNER: Thermodynamische Untersuchungen zum System
Eisen-Kohlenstoff-Sauerstoff. (18. Juni 1931.)
- N. A. PUSCHIN und D. KOVAČ: Die Löslichkeit des Kaliumperrhenats in Wasser
und einige physikal.-chemische Konstanten seiner Lösungen. (18. Juni 1931.)

Die Arbeiten werden in der Reihenfolge ihres Einlaufes abgedruckt, so-
weit nicht durch die Anfertigung von Figuren oder durch nicht rechtzeitige
Rücksendung der Korrekturen Verzögerungen eintreten.

Über Schwermetallphosphide

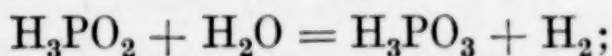
I. Mitteilung

Einwirkung von Hypophosphit auf Nickel- und Kobaltsalze¹⁾

Von R. SCHOLDER und H. HECKEL

I. Einführung und Literaturübersicht

Durch unterphosphorige Säure oder deren Salze werden die Metalle geringer Elektroaffinität aus ihren Salzlösungen elementar abgeschieden; bei den Metallen, die unedler als Wasserstoff sind, beobachtet man Reduktion zur niedersten Wertigkeitsstufe.²⁾ Zu Metall reduziert werden Au, Ag, Pd, Hg, Cu, Bi; Pt nur bei Gegenwart von Palladium.³⁾ Aus Kupfersalzlösungen erhält man unter bestimmten Bedingungen den Kupferwasserstoff CuH, dessen Existenz nach neueren Arbeiten als sichergestellt gelten kann.⁴⁾ Die abgeschiedenen Metalle zersetzen wäßrige Hypophosphitlösungen mehr oder weniger stark katalytisch nach der Gleichung



nach A. SIEVERTS Palladium weitaus am stärksten, während Au, Ag und Cu auch bei 100° nur langsam einwirken. Reduziertes fein verteiltes Nickel und Kobalt haben ebenfalls starke katalytische Wirkung, Platinmohr bemerkenswerterweise nicht. Untersuchungen über die Anwendbarkeit der Hypophosphitreduktion zur quantitativen Bestimmung von Metallen wurden von F. MAWROW und W. MUTHMANN⁵⁾,

¹⁾ Vgl. auch die Dissertation H. HECKEL, Erlangen 1930, „Über die Einwirkung von Hypophosphit auf Kobalt- und Nickelsalze“.

²⁾ A. SIEVERTS, Z. anorg. Chem. **64** (1909), 29; A. SIEVERTS u. F. LÖSSNER, Z. anorg. Chem. **76** (1912), 1.

³⁾ A. SIEVERTS (l. c.); von uns angestellte Versuche ergaben, daß bei geeigneten Versuchsbedingungen Platinsalze auch in Abwesenheit von Palladium zu Pt reduziert werden; wir werden später darüber berichten.

⁴⁾ A. SIEVERTS (l. c.); A. SIEVERTS u. A. GOTTA, Lieb. Ann. **453** (1927), 289; G. HÜTTIG u. BRODKORB, Z. anorg. u. allg. Chem. **153** (1926), 235; H. MÜLLER u. BRADLEY, Journ. chem. Soc. **127** (1926), 1669.

⁵⁾ F. MAWROW u. W. MUTHMANN, Z. anorg. Chem. **11** (1896), 268.

L. MOSER und TH. KITTEL¹⁾ und L. MOSER und M. NIESSNER²⁾ durchgeführt. A. GUTBIER³⁾ gelang die Darstellung kolloidaler Lösungen von Hg, Au, Se und Te durch Reduktion mit Hypophosphit.

Ni-, Co- und Fe (II)-Salze werden nach A. SIEVERTS (l. c.) durch unterphosphorige Säure nicht reduziert. WURTZ⁴⁾ gibt an, daß eine auf 100° erhitzte wäßrige Lösung von Nickelhypophosphit unter Abscheidung von Nickel Zersetzung erleidet. Auf Grund dieser Angabe versuchte P. BRETEAU⁵⁾ durch Reduktion von Nickelsulfat mit Natriumhypophosphit in konzentrierter Lösung elementares Nickel herzustellen. Das entstehende schwarze Reduktionsprodukt, das nach seiner Ansicht elementares Nickel ist, zersetzte die Hypophosphitlösung katalytisch unter Wasserstoffentwicklung. Nach den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit erscheint es ausgeschlossen, daß bei den Versuchen von BRETEAU, der das Reaktionsprodukt — ohne es weiter zu untersuchen — für elementares Nickel hielt, tatsächlich reines metallisches Nickel entstand. Eine genaue Nacharbeitung seiner Versuche bestätigte uns, daß das von ihm beschriebene schwarze Reaktionsprodukt in Übereinstimmung mit unseren Versuchsergebnissen ein Gemisch verschiedener Nickelphosphide darstellt. Wie nachfolgend gezeigt wird, reagieren Nickel- und Kobaltsalze nur unter ganz bestimmten Bedingungen mit Hypophosphit. Der Reaktionsverlauf ist grundsätzlich verschieden von dem bei den anderen in Reaktion tretenden Metallsalzen, bei denen einfache Reduktion eintritt. Es entstehen Gemenge verschiedener Nickel- und Kobaltphosphide; unter Umständen enthalten diese Gemenge auch noch kleinere oder größere Mengen von reinem Metall.

Schwermetallphosphide lassen sich entweder auf thermischem Wege oder durch Umsetzung in wäßriger Lösung darstellen. Auf thermischem Wege — Einwirkung von Phosphordampf auf fein verteiltes Metall oder auf die wasserfreien Chloride oder von Phosphorhalogeniden auf die Metalle — erhält man nach A. GRANGER⁶⁾ bei Nickel und Kobalt je nach den Versuchsbedingungen: Ni_2P , Ni_5P_2 , Ni_2P_3 , CoP , Co_2P , Co_2P_3 . Diese Phosphide sind kristallin und werden von nicht oxydierenden Säuren nur sehr schwer angegriffen.

¹⁾ L. MOSER u. TH. KITTEL, Z. analyt. Chem. **60** (1921), 145.

²⁾ L. MOSER u. M. NIESSNER, Z. analyt. Chem. **63** (1923), 240.

³⁾ A. GUTBIER, Z. anorg. Chem. **32** (1902), 91, 106, 347.

⁴⁾ WURTZ, Ann. chim. phys. III, **11** (1844), 250.

⁵⁾ P. BRETEAU, Bull. Soc. chim. **9** (1911), 515.

⁶⁾ A. GRANGER, Compt. rend. **122** (1896), 936; **123** (1896), 176.

Nach R. SCHENK¹⁾ fällt aus einer alkalischen Nickel-Tartratlösung beim Erhitzen mit Phosphor ein Niederschlag, der nach der Behandlung mit Wasserstoff bei höherer Temperatur 99%iges Ni_2P liefert. Bei der Einwirkung von in Benzol gelöstem Phosphor auf ammoniakalische Nickelsalzlösungen entsteht nach A. OPPENHEIM²⁾ ein schwarzer Niederschlag mit dem Verhältnis $\text{Ni}:\text{P} = 1:0,35$; $\text{Ni} + \text{P} = 74,4\%$. Einwirkung von überschüssigem Phosphor auf ammoniakalische Nickelsalzlösungen liefert nach O. J. WALKER³⁾ metallisches Nickel. P. KULISCH⁴⁾ fällte mit Phosphorwasserstoff aus ammoniakalischer Nickelsalzlösung ein schwarzes Gemenge von Nickel und Nickelphosphid ($\text{Ni}:\text{P} = 1:0,28$), das mit HCl nicht entzündlichen Phosphorwasserstoff entwickelte. Endlich sei noch auf die Untersuchungen von L. MOSER und A. BRUKL⁵⁾ und von A. BRUKL⁶⁾ verwiesen über die Einwirkung von Phosphorwasserstoff auf Metallsalzlösungen. Die dargestellten Phosphide — Nickel- und Kobaltphosphide fehlen — geben mit Säuren ohne Ausnahme Phosphorwasserstoff.

Aus den bisherigen Untersuchungen über Phosphide von Schwermetallen ergibt sich, daß diese in zwei völlig verschiedene Gruppen zerfallen. Auf thermischem Weg entstehen den Siliciden und Boriden entsprechende Verbindungen von metallischem Aussehen, kristallin, mit den normalen Valenzen von Phosphor und Metall meist nicht formulierbar; sie gehören zur Gruppe der intermetallischen Verbindungen. Die aus wäßriger Lösung entstehenden Phosphide lassen unter dem Mikroskop keine Kristallform erkennen, sind schon gegen den Luftsauerstoff sehr empfindlich, so daß die Summe der Prozente Metall plus Phosphor häufig unter 100 bleibt und entwickeln mit Salzsäure Phosphorwasserstoff. Man trifft auch hier häufig eine stöchiometrische Zusammensetzung, die eine einfache Ableitung vom Phosphorwasserstoff nicht zuläßt. Diese Phosphide können am ehesten mit den Nitriden und bis zu einem gewissen Grade mit den Sulfiden verglichen werden. Nachstehend wird eine neue Darstellungsmethode für Phosphide von Nickel und Kobalt beschrieben, die nach ihrem chemischem Verhalten eine Mittelstellung zwischen den genannten beiden Gruppen von Schwermetallphosphiden einnehmen.

¹⁾ R. SCHENK, Journ. prakt. Chem. 9 (1874), 204.

²⁾ A. OPPENHEIM, Ber. 5 (1872), 979.

³⁾ O. J. WALKER, Journ. chem. Soc. 1 (1926), 1370.

⁴⁾ P. KULISCH, Lieb. Ann. 231 (1885), 357.

⁵⁾ L. MOSER u. A. BRUKL, Z. anorg. u. allg. Chem. 121 (1922), 78.

⁶⁾ A. BRUKL, Z. anorg. u. allg. Chem. 125 (1922), 252.

II. Allgemeine Reaktionsbedingungen

Selbst wenn man eine wäßrige Lösung von Nickel- oder Kobaltsalzen mit einer reichlichen Menge von Alkalihypophosphit versetzt, tritt auch bei längerem Kochen keine Reaktion ein; Vorbedingung hierfür ist vielmehr eine maximale Konzentration der Lösung an Alkalihypophosphit. In diesem Falle tritt beim Erhitzen plötzlich eine sehr starke Reaktion unter Abscheidung eines dunklen Niederschlages ein. Die Lösung schäumt dabei sehr lebhaft infolge der durch das entstehende Reaktionsprodukt katalytisch bewirkten Wasserstoffentwicklung, so daß das Reaktionsgefäß das zwanzigfache Volumen der Flüssigkeitsmenge besitzen muß. Nach Beendigung der Reaktion reagiert die durch einen feinen Niederschlag dunkel gefärbte Lösung sehr stark sauer. Bei Versuchen mit kleinen Mengen in Glasgefäßen scheidet sich häufig ein Teil des Reaktionsproduktes als glänzender Spiegel an den Wänden ab, der allerdings leicht abblättert. Am besten verwendet man das sehr leicht lösliche Kaliumhypophosphit; mit dem Ammoniumsalz tritt auch bei stärkster Konzentration und anhaltendem Kochen keine Reaktion ein, ebensowenig mit freier unterphosphoriger Säure in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von A. SIEVERTS (l. c.). Zugabe von Alkali erleichtert die Reaktion selbst bei geringerer Hypophosphitkonzentration; Ammoniak ist ohne Einfluß. Man verwendet wegen der Leichtlöslichkeit des Kaliumacetats die essigsauen Salze von Co und Ni; nimmt man Nitrate, so wird gleichzeitig der NO_3 -Rest zu NH_3 reduziert. Bei Durchführung der Reaktion in alkalischer Lösung setzt sich das zuerst ausfallende Hydroxyd nicht quantitativ um; man arbeitet daher am besten mit einer alkalischen Tartratlösung. Es lag nahe in alkalischer Lösung die komplexen Cyanide von Ni und Co zu verwenden. Versuche ergaben jedoch, daß bei Gegenwart von Cyanid die Reaktion überhaupt nicht eintritt, im Falle des Ni färbt sich die Lösung blutrot (Bildung von $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_3]$, vgl. unten). Nach Beendigung der Reaktion wird mit H_2O stark verdünnt. Der feinpulverige Niederschlag setzt sich im Laufe einer Nacht ab. Nach dem Dekantieren wird durch Membranfilter abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhält so ein feines dunkles Pulver, das außer dem Metall reichliche Mengen Phosphor und außerdem wechselnde Mengen H_2O enthält.

III. Versuche mit Nickelsalzlösungen in neutraler Lösung

Darstellung des Rohprodukts. Die Reaktion tritt bei Nickelsalzen wesentlich leichter ein als bei Kobaltsalzen, auch ohne Alkali.

Wie sehr das Gelingen der Reaktion von dem Gehalt der Lösung an Hypophosphit abhängt, geht daraus hervor, daß beim Erhitzen eines Gemisches von 7,3 g Nickelnitrat in 15 cm³ Wasser und 50 g Kaliumhypophosphit in 50 cm³ Wasser stürmische Reaktion eintritt; gibt man dagegen nur 30 g Hypophosphit in 30 cm³ Wasser zu derselben Nickelnitratlösung, so tritt die Reaktion erst ein, wenn durch anhaltendes Kochen ein beträchtlicher Teil des Wassers verdampft ist. Versuche ergaben, daß die Reaktion im offenen Gefäß bei Siedetemperatur eben noch vor sich geht, wenn in insgesamt 150 cm³ Wasser 100 g Kaliumhypophosphit enthalten sind. Dagegen gestattet das Arbeiten im Autoklaven eine wesentliche Verringerung der Hypophosphitmenge, die durch die mögliche Steigerung der Temperatur ausgeglichen wird. So trat die Reaktion bei einem Versuch im Autoklaven bei etwa 165° noch ein bei Verwendung von 10 g Nickelnitrat, 40 g Kaliumhypophosphit und 330 cm³ Wasser. Ungünstig ist dabei allerdings der plötzliche sehr starke Druckanstieg infolge der katalytischen Wasserstoffentwicklung. Bei Zusatz von Ammoniak tritt die Reaktion erst ein, wenn der größte Teil des Ammoniaks durch Kochen verjagt ist. Eine wäßrige alkalische Lösung von $K_2[Ni(CN)_4]$ wird durch Erwärmen mit Kaliumhypophosphit zu dem roten $K_2[Ni(CN)_3]$ von BELLUCI¹⁾ reduziert; beim Eingießen in 15%ige Salzsäure scheiden sich die von BELLUCI beschriebenen orangeroten Flocken des NiCN ab. Es gelang uns auf keine Weise $K_2[Ni(CN)_4]$ in alkalischer Lösung weiter als bis zum Cyankomplex des einwertigen Ni zu reduzieren. Eine Erklärung für diese Beobachtung wird in einer späteren Arbeit gegeben werden.

Als beste Methode zur Darstellung größerer Mengen des Reaktionsprodukts wurde die nachfolgende Arbeitsweise gefunden: In einem 45-Liter-Emailltopf werden 1000 g Kaliumhypophosphit in 2000 cm³ einer bei Zimmertemperatur gesättigten Nickelacetatlösung aufgelöst. Wenn alles Hypophosphit in der Kälte gelöst ist, wird die Lösung unter ständigem Umschwenken erwärmt. Bei etwa 90° beginnt die Reaktion unter starker Schaumbildung. Die Heizung wird abgestellt und gleichzeitig lebhaft gerührt. Sollte trotzdem die Gefahr des Überschäumens eintreten, so mäßigt man die Reaktion durch Zugabe von kaltem Wasser. Nach Beendigung der Reaktion wird mit Wasser auf etwa 40 Liter verdünnt, um die lösende Wirkung der entstandenen freien Säure (H_3PO_3 und $C_2H_4O_2$) abzuschwächen. Außerdem wird durch Zugabe starker Kalilauge die Lösung allmählich

¹⁾ BELLUCI u. CORELLI, Z. anorg. Chem. 86 (1914), 88.

nahezu neutralisiert. Man rührt gut durch, läßt einige Stunden absetzen, filtriert und wäscht mit viel kaltem und zuletzt mit heißem Wasser gründlich aus. Die Präparate können an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur oder bei 110° getrocknet werden; in beiden Fällen bleiben die Gesamtprocente Ni + P gleich. Die Ausbeute eines Ansatzes betrug im besten Fall 88 g, durchschnittlich 80 g. Die verwendeten 2 Liter Nickelacetatlösung enthielten durchschnittlich 80 g Ni, in 80 g des Reaktionsprodukts sind 68 g Ni enthalten. Die Reaktion verläuft also nicht quantitativ, das Filtrat ist schwach grün gefärbt. Die Erklärung hierfür ist durch die starke Acidität der Lösung gegeben, die durch die in erheblichem Maße vor sich gehende katalytische Reaktion $2\text{KH}_2\text{PO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{K}_2\text{HPO}_3 + \text{H}_3\text{PO}_3 + 2\text{H}_2$ bedingt ist.

Untersuchung des Reaktionsprodukts. In dem getrockneten dunkelgrauen Reaktionsprodukt läßt sich keine Säure des Phosphors nachweisen; der Phosphor muß als Phosphid vorliegen, was die quantitative Analyse (vgl. Gesamtprocente Ni + P in Tabelle 1) bestätigt. Die Präparate enthalten geringe Mengen Wasser. Beim Erhitzen an der Luft verglimmen sie. Aus saurer Lösung hergestelltes Reaktionsprodukt ist nicht magnetisch, dagegen wiesen zwei aus alkalischer Lösung hergestellte Präparate deutlichen Magnetismus auf. Verdünnte Mineralsäuren und selbst Essigsäure lösen unter Wasserstoffentwicklung besonders beim Erwärmen, und zwar bei hinreichender Zeitdauer (viele Stunden) quantitativ. Konzentrierte HNO_3 löst rasch; verdünnte wesentlich langsamer. Lösungen von KCN und NH_3 zeigen geringe Einwirkung. Beim Lösen in HCl entstehen keine merkbaren Mengen von Phosphorwasserstoff; Spuren lassen sich in geschlossener Apparatur durch Einleiten in Ammoniummolybdatlösung eben noch nachweisen.

Zur weiteren Untersuchung des Reaktionsproduktes mußte dieses wiederholt neu dargestellt werden. Es wurde auch stets analysiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1

Nr.	Trocknung	% Ni	% P	% Ni + P	Ni : P
II	Lufttrocknung	85,42	11,36	96,78	1 : 0,251
III	"	85,35	10,84	96,19	1 : 0,240
IV	110°	85,40	11,09	96,49	1 : 0,246
V	100°	84,51	11,61	96,12	1 : 0,260
VI	115°	84,92	12,11	97,03	1 : 0,270
VIII	110°	84,28	11,92	96,20	1 : 0,268
XIa ¹⁾	Lufttrocknung	85,80	12,17	97,97	1 : 0,269
XIb	"	85,60	12,18	97,78	1 : 0,269

¹⁾ XIa mit Alkohol und Äther gewaschen, XIb nur mit Wasser gewaschen.

Analysenmethode. Die Substanz wurde in verdünnter Salpetersäure gelöst und dann mit Brom und konzentrierter Salpetersäure zur quantitativen Überführung von H_3PO_3 in H_3PO_4 behandelt. Nickel wurde anfänglich elektrolitisch bestimmt, später mit Dimethylglyoxim, Phosphor als $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$. Trotz der ausgezeichneten Bestimmungsmethoden ergaben die Parallelbestimmungen derselben Substanz bei Einzeleinwaagen sehr schlechte Übereinstimmung. Es wurden deshalb von Substanz V acht Bestimmungen mit je etwa 100 mg Einwaage durchgeführt; weiterhin wurde zweimal je 1 g gelöst und aus jeder Lösung (I und II; 250 cm³, je 25 cm³ für eine Bestimmung) je 2 Bestimmungen gemacht. Das für die Beurteilung der Einheitlichkeit des Reaktionsproduktes wesentliche Ergebnis enthält Tabelle 2.

Tabelle 2

g Einwaage	g NiD ¹⁾	% Ni	g Einwaage	PA ¹⁾	% P
0,1000	0,4082	82,93	0,1046	0,7233	11,42
0,1000	0,4100	83,30	0,1038	0,7338	11,69
0,1026	0,4214	83,45	0,1010	0,7192	11,77
0,1084	0,4460	83,59	0,1022	74,6 ccm ¹⁾ n/100-NaOH	11,33
0,1022	0,4222	83,93	0,1050	80,4 ccm n/100-NaOH	11,89
0,1024	0,4254	84,40			
0,1000	0,4197	85,28			
0,1000	0,4211	85,56			
Aus Lösung I a)	0,4158	84,49		0,6966	11,52
b)	0,4166	84,64		0,7063	11,68
Aus Lösung II a)	0,4153	84,38		0,7003	11,58
b)	0,4162	84,55		0,7051	11,66

Die Werte aus Lösung I und II stimmen ausgezeichnet überein, die der Einzeleinwaagen sehr schlecht. Dagegen ist die Übereinstimmung der Mittelwerte zwischen Lösung und Einzeleinwaage befriedigend: Einzeleinwaagen 84,05% Ni, 11,62% P; aus den Lösungen 84,52% Ni, 11,61% P. Dieses eigentümliche analytische Verhalten kann wohl nur dadurch erklärt werden, daß das Reaktionsprodukt ein Gemisch verschiedener Phosphide ist und die Durchmischung trotz Zerreibens nicht so vollständig war, daß eine kleine Einwaage von 100 mg den wirklichen Durchschnittswert von Ni und P liefert. Es wurde daher bei allen späteren Analysen 1 g zur Analyse eingewogen.

Nachfolgend die analytischen Belege für Tabelle 1:

II: 0,1592, 0,1594, 0,1041 g Substanz: 0,1338, 0,1382, 0,0854 g Ni (elektrolitisch); 0,2542 g Substanz: 1,7388 g P A.

III: 0,1268, 0,1034 g Substanz: 0,5316, 0,4352 g Ni D; 0,1168, 0,1052 g Substanz: 0,7654, 0,6394 g P A.

IV: 0,1016, 0,1014 g Substanz: 0,4262, 0,4272 g Ni D; 0,1142, 0,1116 g Substanz: 0,7616, 0,7566 g P A.

V: Vgl. Tabelle 2.

VI: 1,00 g zu 250 cm³, je 25 cm³ 0,4180, 0,4180 Ni D; 0,7338, 0,7313 g P A.

¹⁾ Ni D = Nickeldimethylglyoxim; P A hier und im folgenden Phosphorauswaage als $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$; Niederschlag titriert.

VIII: 0,8000 g zu 250 cm³, je 25 cm³ 0,3322, 0,3316 g Ni D; 0,5750, 0,5776 g P A.
 XIa: 1,000 g zu 250 cm³, je 25 cm³ 0,4218, 0,4228 g Ni D; 0,7282, 0,7432 g P A.
 XIb: 0,5268 g zu 100 cm³, je 20 cm³ 0,4436, 0,4442 g Ni D; 0,7733, 0,7784 g P A.

Aus Tabelle 1 geht hervor, daß Ni + P stets unter 100% (96,1—97,97%) sind. In allen Präparaten läßt sich Wasser qualitativ nachweisen. Der Wassergehalt von Präparat VIII und XI wurde bestimmt.

2,000 g VIII verloren im Hochvakuum bei 325° in 6 Stunden 0,0246 g = 1,23%, in drei weiteren Stunden 0,0046 g, insgesamt 1,46% H₂O. Präparat XI gab im Hochvakuum bei 305° und mehrstündigem Erhitzen 0,52% H₂O ab, in weiteren 7 Stunden blieb die Substanz gewichtskonstant. Die beiden H₂O-Bestimmungen zeigen, daß der Wassergehalt schwankt, und zwar ist offenbar um so mehr Wasser vorhanden, je niedriger die Gesamtprocente Ni + P sind. Irgendein stöchiometrisches Verhältnis zwischen Ni, P und H₂O läßt sich nicht errechnen. Wenn man den Wassergehalt mit 0,5—1,5% ansetzt, bleibt noch ein ungeklärter Rest von 1,5—2%. Präparat V wurde auf Kalium quantitativ untersucht, da der Gehalt der Reaktionslösung an Kaliumsalz sehr hoch ist. Es wurden 0,59% Kalium gefunden, das vermutlich als Kaliumsalz einer Säure des Phosphors eingeschlossen ist. Der noch fehlende Rest von 1—1,5% muß Sauerstoff sein. Dieser Sauerstoffgehalt ist entweder durch eine geringe Oxydation des Reaktionsproduktes bedingt oder durch das eingeschlossene Kaliumsalz.

Es ergibt sich also, daß das Reaktionsprodukt zu 97% aus Nickel und Phosphor besteht, der Rest ist Wasser, Sauerstoff und Kalium. Das Verhältnis Ni:P schwankt nur zwischen 1:0,24 und 1:0,27. Man könnte daher daran denken, daß in der Hauptsache ein definiertes Phosphid Ni₄P vorliegt. Dagegen spricht der Befund von N. KONSTANTINOFF¹⁾, der mit der Methode der thermischen Analyse nur die Phosphide Ni₃P, Ni₅P₂, und Ni₂P sicher nachweisen konnte, außerdem der oben beschriebene eigentümliche analytische Befund bei kleinen Einzeleinwaagen. Im folgenden wird gezeigt, daß aus dem Reaktionsprodukt die definierten Verbindungen Ni₂P und Ni₅P₂ isoliert werden können. Das gegenüber diesen im Reaktionsprodukt enthaltene überschüssige Ni könnte elementar vorliegen. Das Produkt ist aber völlig unmagnetisch; elementares Nickel in dieser Menge müßte aber mit Sicherheit einen schwachen Magnetismus bedingen (vgl. auch die Versuche in alkalischer Lösung). Somit kann man nur annehmen,

¹⁾ N. KONSTANTINOFF, Chem. Zbl. 1908, II, 1673.

daß das Reaktionsprodukt elementares Nickel höchstens in sehr geringer Menge enthält und ein Gemisch verschiedener Phosphide darstellt, von denen eines ein Ni_xP sein muß, wobei x größer als 4 ist.

IV. Reaktion mit Nickelsalzen in alkalischer Lösung

Gibt man zu einer mit KOH stark alkalisch gemachten heißen Lösung von Kaliumhypophosphit tropfenweise unter Rühren Nickelacetat, so enthält das entstehende tiefschwarze Reaktionsprodukt stets Nickelhydroxyd, wie der niedere Nickelwert (59,8%) ohne weiteres verrät. Es wurden daher 850 cm³ einer kalt gesättigten Nickelacetatlösung mit 510 g Seignettesalz und 610 g KOH versetzt und die entstehende alkalische Lösung erwärmt. Trägt man in diese 440 g Kaliumhypophosphit fest ein, so erhält man ein Reaktionsprodukt, das 81,56% Ni, 8,33% P und 4,73% H₂O enthält (zusammen 94,62%, Ni:P = 1:0,19). Das Präparat zeigt deutlichen Magnetismus, der nach der Entwässerung im Hochvakuum bei 400° noch stärker ist. Es enthält also elementares Nickel; in Übereinstimmung damit verschiebt sich das Verhältnis zugunsten des Ni-Gehaltes gegenüber dem unmagnetischen Präparat aus saurer Lösung mit dem Verhältnis Ni:P = 1:0,26. Es zeigt sich weiter, daß das aus alkalischer Lösung erhaltene Reaktionsprodukt Wasserstoffperoxyd sehr viel stärker zersetzt als das aus saurer Lösung gewonnene, offenbar infolge seines Gehalts an fein verteiltem metallischem Ni. Endlich sind die zweckmäßig stets aus alkalischer Lösung hergestellten Kobaltpräparate ohne Ausnahme magnetisch und enthalten elementares Kobalt. Der Sauerstoffgehalt des alkalisch dargestellten Präparats ist ziemlich hoch in Übereinstimmung mit den bei Kobaltpräparaten gemachten Erfahrungen.

V. Einwirkung verdünnter Säuren auf das Nickelreaktionsprodukt aus neutraler Lösung

Das Reaktionsprodukt ist in verdünnten Säuren, wenn auch langsam so doch vollständig löslich. Es wurde versucht durch teilweise Auflösung des Produkts in Säuren zu einem einheitlichen definierten Rest zu gelangen. Die Versuche wurden mit wäßriger HCl, alkoholischer HCl, verdünnter Essigsäure, wasserfreier Essigsäure, verdünnter Salpetersäure und verdünnter Schwefelsäure durchgeführt.

Einwirkung von Salzsäure. Zur Orientierung wurden zunächst je 1 g von Präparat IV (Ni:P = 1:0,249) mit 50 cm³ 5,25- bzw. 17%iger Salzsäure je 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Rückstand aus der 5,25%igen HCl: 0,107 g, Ni:P = 1:0,54; aus der

17%igen HCl 0,3106 g $\text{Ni:P} = 1:0,54$. Es ist bemerkenswert, daß die stärkere Säure langsamer löst als die verdünnte. Um den Lösungsvorgang besser verfolgen zu können, wurden die weiteren Lösungsversuche mit je 500 cm³ 20%iger HCl durchgeführt.

Tabelle 3

	Rohprod. g angew. Menge	Ver. Ni:P	Rück- stand (g)	% Ni	% P	% Ni + P	Ni:P
I	33,6	1:0,270	3,3 (A)	68,71	18,28	86,99	1:0,503
II	2 g A	1:0,503	1,18	71,24	19,07	90,31	1:0,508
III	35,0	1:0,26	8,2	70,40	18,75	89,15	1:0,504
IV	80,0	—	2,5	75,50	20,21	95,71	1:0,506

Dabei wurde je nach der Menge $\frac{1}{2}$ bis 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Da das Verhältnis Ni:P im Reaktionsrohprodukt bei den einzelnen Darstellungen nur wenig schwankt (vgl. Tabelle 1), wurde das Rohprodukt nicht in jedem Falle vor der Weiterverarbeitung analysiert. Beim zweiten Versuch der Tabelle wurden 2 g des Rückstandes vom ersten Versuch erneut mit Salzwasser gekocht. Beim dritten Versuch wurde erst 2 Stunden gekocht, filtriert (Rückstand 7 g) und erneut mit 100 cm³ HCl gekocht. Der Rückstand wurde stets mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet.

Analysenzahlen zu Tabelle III: I. 1,00 g Substanz zu 250 cm³, davon 25 cm³ 0,3378, 0,3386 g Ni D = 68,63, 68,79% Ni; 1,1044, 1,1062 g P A = 18,26, 18,28% P. — II: 0,500 g zu 250 cm³, je 50 cm³ 0,3520, 0,3492 g Ni D = 71,52, 70,95% Ni; 0,5766 g P A = 19,07% P. — III: 1,00 g Substanz zu 250 cm³, davon je 25 cm³ 0,3464, 0,3466 g Ni D = 70,38, 70,40% Ni; 1,1332, 1,1345 g P A = 18,74, 18,75% P. — IV: 0,4252 g Substanz zu 100 cm³, je 20 cm³ 0,3164, 0,3156 g Ni D = 75,59, 75,40% Ni; 1,0293, 1,0492 g P A = 20,02, 20,40% P.

Die Versuche beweisen, daß man aus dem Rohprodukt durch weitgehende Behandlung mit 20%iger Salzsäure die definierte Verbindung Ni₂P als Rückstand erhalten kann. Dieser Rückstand löst sich bei weiterer Behandlung ebenfalls in Salzsäure. Das Verhältnis Ni:P = 1:0,5 wurde bei jedem Versuche gefunden, obwohl der Rückstand bei Versuch II 23,4%, bei IV nur 3,1% betrug. Bei II ergab das erneute Auskochen des Rückstandes von I auf fast die Hälfte nur noch eine unwesentliche Änderung des Verhältnisses Ni:P. Erhebliche Schwankungen weist dagegen die Summe der Prozente Ni + P auf, die stets wesentlich unter 100 bleibt. Die qualitative Probe ergab, daß alle Präparate wasserhaltig sind. Aber auch ein bei 375° im Hochvakuum entwässertes Präparat ergab nachher nur 94,4% Ni + P. Somit enthält das dargestellte Ni₂P außer Wasser auch noch beträcht-

liche Mengen Sauerstoff, und zwar auch wenn man die Auskochung in CO_2 -Atmosphäre durchführt. Die Prozentsumme $\text{Ni} + \text{P}$ ist stets niedriger als beim Rohprodukt. Beim Lösungsvorgang wird Ni in viel höherem Maße gelöst als P. Dies geht aus dem Verhältnis $\text{Ni}:\text{P}$ ohne weiteres hervor. Der Gehalt des Rückstandes an Wasser und Sauerstoff ist vielleicht durch eine Anreicherung des im Rohprodukt schon vorhandenen Wassers und Sauerstoffs bedingt; wahrscheinlich ist, daß während des Kochens gleichzeitig Wasser und Sauerstoff aufgenommen werden; dabei stammt der Sauerstoff vermutlich aus der Zersetzung von Wasser durch das Phosphid. Bei der Einwirkung der 20%igen Salzsäure in der Kälte erhält man ein an $\text{Ni} + \text{P}$ höherprozentiges Produkt mit dem Verhältnis $\text{Ni}:\text{P} = 1:0,548$. Die Verhältniszahl 0,55, die über 0,50 wesentlich hinausgeht, zwingt fast zu der Annahme, daß neben Ni_2P auch ein phosphorreicherer Phosphid vorhanden ist. Damit stimmt überein, daß auch beim Auskochen mit heißer Säure das Verhältnis stets etwas höher ist als 0,50 und nie weniger.

5 g XI (vgl. Tabelle 1) 4 Tage mit 100 cm^3 20%iger Salzsäure stehen gelassen; 2,3 g (75,6% Ni); weitere 4 Tage: 1,4 g (74,37% Ni); weitere 4 Tage: 0,7144 g Rückstand zur Analyse zu 100 cm^3 gelöst, davon je 20 cm^3 : 0,5222, 0,5214 g $\text{NiD} = 74,26, 74,14\%$ Ni; 1,8404, 1,8770 g $\text{PA} = 21,21, 21,72\%$ P.

Um die Nebenwirkung des Wassers bei der Auskochung auszuschließen, wurde nunmehr eine Lösung von HCl in scharf getrocknetem Alkohol verwendet. 10 g XI ($\text{Ni} + \text{P} = 97,97\%$) wurden 40 Minuten gekocht, das Präparat löste sich lebhaft. Nach der Filtration wurde mit absolutem Alkohol und Äther gewaschen; Rückstand 5 g, $\text{Ni}:\text{P} = 1:0,46$; $\text{Ni} + \text{P} = 96,42\%$; Wasserverlust im Hochvakuum bei $400^\circ = 0,9\%$. Da bei diesem Versuch das Verhältnis 1:0,50 noch nicht erreicht war, wurden in einem zweiten Versuch 10 g desselben Präparats $1\frac{1}{2}$ Stunden mit 500 cm^3 alkoholischer Salzsäure gekocht, der Rückstand von 5 g erneut 3 Stunden mit 500 cm^3 alkoholischer Salzsäure; Rückstand: 3,5 g, $\text{Ni} + \text{P} = 97,38\%$; $\text{Ni}:\text{P} = 1:0,507$; Wasserverlust im Hochvakuum bei $400^\circ = 0,4\%$.

Man bekommt also auf diesem Wege ein ziemlich reines Ni_2P . Der im Rohprodukt ($\text{Ni} + \text{P} = 97,97\%$) von seiner Darstellung her vorhandene Sauerstoff kann jedoch nachträglich nicht mehr entfernt werden. Wesentlich ist, daß zu 100% so wenig fehlt, daß der noch vorhandene Sauerstoff kein irgendwie brauchbares stöchiometrisches Verhältnis zu Ni oder P liefert. Man kann daraus schließen, daß die

mit wäßriger HCl hergestellten Ni_2P -Präparate ebenfalls Nickelphosphide sind, die eben eine teilweise Oxydation erlitten haben. Über die Art der Sauerstoffbindung geben die Versuche keinen Aufschluß. Kocht man 1 g des mit alkoholischer Salzsäure erhaltenen Präparates Ni_2P ($\text{Ni} + \text{P} = 97,38\%$) nacheinander dreimal kurze Zeit mit wäßriger Salzsäure, so ergibt der Rückstand (0,58 g) $\text{Ni} + \text{P} = 96,02\%$, $\text{Ni}:\text{P} = 1:0,51$. Das Verhältnis $\text{Ni}:\text{P}$ ändert sich dabei nicht, dagegen ist die Prozentsumme $\text{Ni} + \text{P}$ um $1,36\%$ niedriger. Das deutet auf eine infolge der kurzen Dauer allerdings nur geringe Oxydation während des Auskochens mit wäßriger Salzsäure hin in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Versuche mit wäßriger Salzsäure.

Einwirkung von Essigsäure. Für die nachfolgenden Versuche wurde stets eine verdünnte Essigsäure aus 100 Volumteilen Eisessig und 300 Volumteilen Wasser (spez. Gew. 1,035) verwendet. 1 g Rohprodukt 17 Stunden mit 100 cm^3 Essigsäure gekocht ergab einen Rückstand von 0,1482 g, Verhältnis $\text{Ni}:\text{P} = 1:0,40$. Bei einem zweiten Versuch mit 1,5 g (25 Stunden gekocht), betrug der Rückstand 0,22 g. Die Analyse von Rückstand und Filtrat ergab:

0,800 g Rückstand: 0,2970 g $\text{NiD} = 0,0603\text{ g Ni} = 75,43\% \text{ Ni}$;
 25 cm^3 Filtrat
 (Ges.-Vol. 250): 0,5500 g $\text{NiD} = 1,1174\text{ g Ni}$ im Gesamtfiltrat.
 0,0882 g Rückstand: $90,5\text{ cm}^3 \text{ n/100-NaOH} = 14,06\text{ mg P}$
 $= 15,94\% \text{ P}$,
 25 cm^3 Filtrat: $85,2\text{ cm}^3 \text{ n/100-NaOH} = 132,4\text{ mg P}$ im Ges.-
 Filter.

Filtrat + Rückstand:	1,2843 g Ni	0,1675 g P,
im angew. Rohprod. enthalten:	1,2810 g Ni	0,1672 g P.

$\text{Ni}:\text{P}:\text{Rückstand} = 1:0,399$; Filtrat: $1:0,224$. $\text{Ni} + \text{P} = 91,37\%$.

Diese Vorversuche wiesen darauf hin, daß bei Einwirkung von verdünnter Essigsäure als Rückstand Ni_5P_2 bleibt. Gleichzeitig ergibt die Gesamtaufarbeitung von Rückstand und Filtrat, daß bei der Auflösung kein Phosphor als Phosphorwasserstoff entweicht. Zwei größere Versuche bestätigten das vorläufige Ergebnis:

I 15,0 g Rohprodukt ($96,12\% \text{ Ni} + \text{P}$, $\text{Ni}:\text{P} = 1:0,260$) mit 500 cm^3 Essigsäure 3 Stunden am Rückflußkühler gekocht: 11,0950 g Rückstand I (bei $80-90^\circ$ getrocknet). Analyse des Rückstandes: 0,1024 g, 0,1022 g Subst. $= 0,3882, 0,3874\text{ g NiD} = 77,02, 77,01\% \text{ Ni}$; 0,1040, 0,1016 g Subst. $= 0,9418, 0,9295\text{ g PA} = 14,98, 15,13\% \text{ P}$ (Mittelwert $15,06\%$). — $\text{Ni} + \text{P} = 92,08\%$, $\text{Ni}:\text{P} = 1:0,370$. Filtrat:

Im Gesamtfiltrat gefunden:	3,9809 g Ni,	0,0511 g P.	Bilanz: Im angewandte Rohprodukt enthalten:	12,6760 g Ni,	1,7415 g P,
in Rückstand + Filtrat:	12,5239 g Ni	1,7231 g P			
Differenz (Verlust):	0,1521 g Ni	0,0184 g P			
	(1,23%)	(1,06%).			

Da auch ein Verlust an Ni eingetreten ist, ist die Differenz auch im Falle des Phosphors mit Sicherheit auf Analysenfehler zurückzuführen, nicht auf ein Entweichen von Phosphorwasserstoff. Interessant ist, daß bei dieser ersten Auskochung, bei der immerhin 25% des Ausgangsmaterials in Lösung gingen, fast nur Ni gelöst wurde und nur sehr wenig P. Dies zeigen deutlich die drei Verhältniszahlen Ni:P. Ausgangsmaterial 1:0,260, Rückstand 1:0,370, Filtrat 1:0,025. Da das gesuchte Verhältnis Ni:P = 1:0,40 im Rückstand noch nicht erreicht war, wurde dieser noch mehrfach mit je 500 cm³ Essigsäure behandelt. Die Darstellung der gesamten Versuchsreihe bringt Tabelle 4.

Tabelle 4

Aus- kochg.	g angew. Menge	Zeit (Std.)	g Rück- stand	Verhältnis Ni:P		Rückstand		
				Rück- stand	Filtrat	% Ni	% P	% Ni + P
Nr. I	15,0 Rohpr.	3	11,09 (I)	1:0,370	1:0,025	77,02	15,06	92,08
Nr. II	9,53 (I)	3	6,73 (II)	1:0,388	1:0,297	—	—	—
Nr. III	3,50 (II)	1	2,49 (III)	1:0,394	1:0,380	77,16	16,08	94,24
Nr. IV	1,62 (III)	1 ¹⁾	1,28 (IV)	1:0,398	1:0,378	77,20	16,26	93,46

Die Versuchsreihe zeigt eindeutig, daß man durch mehrfaches Auskochen des Rohprodukts mit Essigsäure die definierte Verbindung Ni₅P₂ erhält. Man kommt schon bei der ersten Auskochung zum Verhältnis 1:0,37. Wesentlich ist, daß die Verschiebung des Verhältnisses zwischen Auskochung III und IV nahezu innerhalb der analytischen Fehlergrenze liegt. Zur Sicherstellung wurden noch zwei weitere Versuche durchgeführt:

A. 15 g Rohprodukt dreimal hintereinander mit je 500 cm³ Essigsäure gekocht: 3,9 g Rückstand. 1,00 g zu 250 cm³ gelöst, 25 cm³: 0,3768, 0,3773 g Ni D = 76,55, 76,64% Ni; 0,9642, 0,9704 g P A = 15,97, 16,05% P. — Ni: 76,60%, P: 16,01%, Ni + P: 92,61%; Ni:P = 1:0,396.

B. 50 g Rohprodukt bis zu einem Rückstand von 7 g mit Essigsäure gekocht: 1,00 g zu 250 cm³, 25 cm³: 0,3538 g, 0,3542 g Ni D = 71,88, 71,96% Ni; 0,8942, 0,9019 g P A = 14,78, 14,92% P. — Ni: 71,92%, P: 14,85%, Ni + P: 86,77%, Ni:P = 1:0,39.

¹⁾ Mit 100 cm³ Essigsäure.

Das Endprodukt der Einwirkung von Essigsäure auf das Rohprodukt zeigt eindeutig das Verhältnis $\text{Ni}:\text{P} = 1:0,40$. Dies würde der Verbindung Ni_5P_2 entsprechen; die Prozentsumme $\text{Ni} + \text{P}$ liegt auch hier — wie bei der Einwirkung wäßriger Salzsäure mit dem Endprodukt Ni_2P — wesentlich unter 100. Die Präparate enthalten wechselnde Mengen Wasser und Sauerstoff. Mit zunehmender Versuchsdauer steigt offenbar der Sauerstoffgehalt, wodurch der besonders niedere Endwert bei der Verarbeitung von 50 g (letzter Versuch) seine Erklärung findet.

Zu einem sehr hochprozentigen Ni_5P_2 gelangt man auch hier, wenn beim Auskochen das Wasser weitgehend ausgeschlossen wird. Ein 100%iges Präparat ist wohl in keinem Fall zu erwarten, da das Ausgangsmaterial nie über 98% $\text{Ni} + \text{P}$ enthielt. Die Darstellung eines nahezu reinen Ni_5P_2 gelingt unter Verwendung von wasserfreier Essigsäure. 10 g Rohprodukt (97,78% $\text{Ni} + \text{P}$) wurden erst mit 300 cm³ wasserfreier Essigsäure 10 Stunden, dann mit 200 cm³ weitere 8 Stunden gekocht. Der Rückstand von 7 g wurde weitere 25 Stunden mit Eisessig gekocht, wobei die Lösung mehrfach dekantiert und durch neue wasserfreie Essigsäure ersetzt wurde. Rückstand: 5 g. Die Auflösung geht sehr viel langsamer als bei der verdünnten Essigsäure. 0,4692 g Rückstand zu 100 cm³ gelöst, je 20 cm³ 0,3710, 0,3700 g Ni $D = 80,32, 80,11\%$ Ni ; 0,9806, 0,9750 g P $A = 17,28, 17,15\%$ P . — $\text{Ni}: 80,22\%$, $\text{P}: 17,22\%$, $\text{Ni} + \text{P}: 97,44\%$, **$\text{Ni}:\text{P} = 1:0,406$** .

Durch Einwirkung wasserfreier Essigsäure enthält man ein definiertes Ni_5P_2 , das nur sehr wenig Wasser und Sauerstoff enthält.

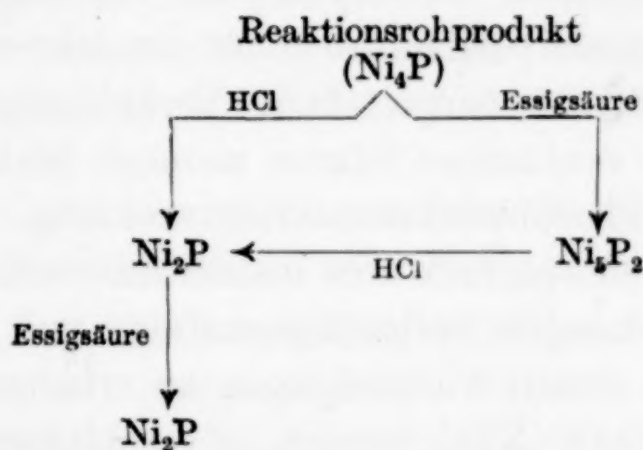
VI. Einwirkung von Essigsäure auf Ni_2P und von Salzsäure auf Ni_5P_2

a) 7 g des durch Einwirkung von verdünnter wäßriger HCl auf das Rohprodukt dargestellten Ni_2P (70,54% Ni , 18,75% P , 89,15% $\text{Ni} + \text{P}$, $\text{Ni}:\text{P} = 1:0,504$) wurden 1 $\frac{3}{4}$ Stunden mit verdünnter Essigsäure ($d = 1,035$) am Rückflußkühler behandelt. Rückstand: 5 g, 69,55% Ni , 18,47% P , 88,02% $\text{Ni} + \text{P}$, $\text{Ni}:\text{P} = 1:0,502$. Ni_2P löst sich also als solches ohne Veränderung des Verhältnisses $\text{Ni}:\text{P}$ im Rückstand in verdünnter Essigsäure.

b) 3 g Ni_5P_2 (78,80% Ni , 16,46% P , 96,26% $\text{Ni} + \text{P}$, $\text{Ni}:\text{P} = 1:0,390$) wurden kurze Zeit mit 50 cm³ 20%iger HCl gekocht. Rückstand: 1,6 g. Gefunden 76,60% Ni , 19,86% P , 96,64% $\text{Ni} + \text{P}$, $\text{Ni}:\text{P} = 1:0,490$. Von diesem Rückstand wurden 0,64 g erneut mit Salzsäure behandelt, Rückstand 0,393 g. Gefunden: 74,95% Ni ,

20,16% P, Ni + P, 95,16% Ni : P = 1 : 0,508. Analysenzahlen:
 a) 1,00 g zu 250 cm³, 50 cm³ 0,3428, 0,3418 g Ni D; 1,1228, 1,1112 P A = 69,64, 69,44% Ni; 18,56, 18,38% P. — b) Erste Auskochung: 0,4146 g zu 100 cm³, 20 cm³ 0,3124, 0,3128 g Ni D; 1,0004, 0,9914 g P A = 76,54, 76,64% Ni; 19,95, 19,77% P. Zweite Auskochung: 0,3930 g zu 100 cm³, 25 cm³ 0,3032 g Ni D; 1,2006 g P A = 74,95% Ni, 20,16% P.

Der Versuch b) beweist, daß Ni₅P₂ durch Einwirkung von Salzsäure zu der Verbindung Ni₂P abgebaut wird, die man andererseits durch Salzsäureeinwirkung aus dem Rohprodukt unmittelbar erhält. Dabei wird nicht lediglich Ni herausgelöst, sondern gleichzeitig geht auch Phosphor in Lösung. Das nachfolgende Schema gibt am einfachsten die Reaktion mit Salzsäure und Essigsäure wieder.



Einwirkung von verdünnter Salpetersäure, Schwefelsäure, von Wasser und Kalilauge auf das Rohprodukt.
 a) 25 g Rohprodukt wurden mit 500 cm³ 10%iger Salpetersäure 15 Minuten gekocht. Rückstand 1 g: 73,48% Ni, 14,66% P, 88,14% Ni + P, Ni : P = 1 : 0,377. Der Rückstand ist ziemlich stark oxidiert und entspricht in seinem Verhältnis nicht einer einheitlichen Verbindung; das gefundene Verhältnis liegt allerdings nahe bei 1 : 0,40. b) 40 g Rohprodukt mit 500 cm³ 10%iger Schwefelsäure 2 Stunden gekocht, Rückstand 2 g: 71,41% Ni, 16,42% P, 87,93% Ni + P, Ni : P = 1 : 0,435. Bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure bleibt offensichtlich ein Gemenge von Ni₅P₂ und Ni₂P als Rückstand. c) 10 g Rohprodukt wurden 3 Tage mit Wasser am Rückflußkühler gekocht. Im Filtrat ließ sich Phosphor nachweisen, dagegen kein Ni. Das Verhältnis Ni : P änderte sich von anfänglich 1 : 0,268 zu 1 : 0,252; die Gesamtprocente Ni + P von 94,33 zu 92,20. In verstärktem Maße beobachtet man diese Einwirkung beim Kochen mit verdünnter Kalilauge. Nach dreistündiger Behandlung war Ni : P = 1 : 0,231 (ursprünglich 0,269). Im Filtrat

war nur P nachweisbar. Der Rückstand bildete kleine gleichmäßige Kugeln von etwa 0,5 mm Durchmesser, die sehr feinen Schrotkörnern ähnelten.

VII. Quantitative Untersuchung des Lösungsvorgangs der Nickel-Phosphorverbindungen in verdünnter Salzsäure

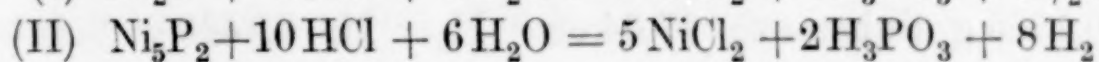
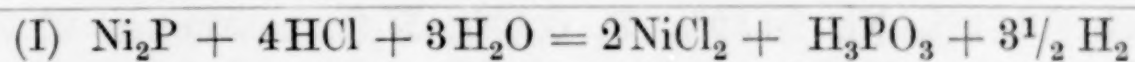
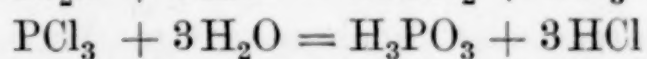
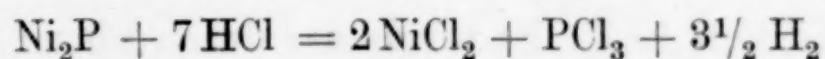
Die durch Fällung mit Phosphorwasserstoff dargestellten Schwermetallphosphide geben mit Salzsäure wieder Phosphorwasserstoff. So entsteht nach P. KULISCH (l. c.) beim Einleiten von Phosphorwasserstoff in ammoniakalische Nickelsalzlösungen ein schwarzer Niederschlag, der ein Gemenge von elementarem Nickel und Nickelphosphid darstellt und frisch gefällt durch verdünnte HCl oder H_2SO_4 unter Entwicklung von Phosphorwasserstoff zersetzt wird. Die thermisch dargestellten Nickelphosphide benötigen zur Auflösung oxydierende Säuren; Salzsäure greift nur sehr wenig an. Die nach der neuen Methode dargestellten Verbindungen Ni_2P und Ni_5P_2 dagegen sind in verdünnten Säuren ziemlich leicht löslich, und zwar ohne merkbare Phosphorwasserstoffentwicklung. Der Lösungsvorgang dieser Nickelphosphide wurde quantitativ verfolgt, um Aufschluß über die entstehenden Auflösungsprodukte und die Bindungsart von Ni und P in diesen Verbindungen zu erhalten.

0,5050 g Rohprodukt (XIa) wurden in geschlossener Apparatur unter Durchleiten von CO_2 in 20%iger HCl gelöst und das entweichende Gas durch Ammoniummolybdatlösung geleitet, die durch geringe Spuren von Phosphorwasserstoff blau gefärbt wird. Die Auflösung geht erst ziemlich rasch; dagegen ist es ziemlich schwierig, die letzten dunklen Teilchen in Lösung zu bekommen (Zeitdauer der Auflösung 6 Stunden). Erst ganz am Ende der Auflösung wurde eine sehr schwache Blaufärbung der Molybdatlösung beobachtet, die auf Spuren von entstehendem Phosphorwasserstoff hinweist. In Übereinstimmung damit wurden in der salzsauren Lösung 60,5 mg Phosphor wiedergefunden, während nach der Analyse des Rohproduktes 61,4 mg Phosphor zu erwarten waren. Zwei weitere Versuche (a und b) mit Ni_2P (76,79% Ni, 20,59% P, 97,38% Ni + P) bestätigten das erste Ergebnis, daß praktisch der ganze Phosphor in der salzsauren Lösung verbleibt, also bei der Auflösung höchstens Spuren von Phosphorwasserstoff entstehen. Berechneter Gesamtphosphor: a) 40,9 mg, b) 39,9 mg; in der salzsauren Lösung gefunden: a) 39,5 mg, b) 39,7 mg. — Die qualitative Prüfung hatte gleichzeitig ergeben, daß in der salzsauren Lösung der gesamte Phosphor in der

Form der phosphorigen Säure vorliegt. Mehrere quantitative Bestimmungen bestätigten den Befund.

0,50 g Rohprodukt wurden im CO_2 -Strom in geschlossener Apparatur in 20%iger HCl gelöst und die Lösung zu 250 cm^3 aufgefüllt. Aus je 25 cm^3 gefunden: 0,3238, 0,3250 g P A = 53,5; 53,3 mg P in der Gesamtlösung. Je 25 cm^3 der Lösung wurden im Bombenrohr mit $7,75 \text{ cm}^3$ n/10-J-Lösung versetzt und $1\frac{1}{2}$ Stunden in siedendem Wasser erhitzt. Nach Rücktitration des überschüssigen Jods mit n/10-Thiosulfat wurde ein Verbrauch von 3,45 bzw. 3,41 cm^3 n/10-J-Lösung gefunden. Unter der Annahme, daß dieser Jodverbrauch ausschließlich durch die Oxydation von H_3PO_3 zu H_3PO_4 bedingt ist, findet man so jodometrisch einen Gehalt der Gesamtlösung an Phosphor von 53,6 bzw. 52,9 mg P in bester Übereinstimmung mit der gravimetrischen Gesamtphosphorbestimmung. Damit ist die sichere quantitative Bestätigung des qualitativen Befundes gegeben, daß der Phosphor in der Lösung ausschließlich als H_3PO_3 vorliegt.

Damit bleibt als einzig mögliche Formulierung der Auflösung von Ni_2P und entsprechend von Ni_5P_2 in verdünnter HCl :



Die dabei unterstellte intermediäre Bildung von PCl_3 ist zwar nicht bewiesen, erscheint aber sehr wahrscheinlich. Die Richtigkeit der angegebenen Gleichung wurde schließlich noch durch Bestimmung des bei der Auflösung entstehenden Wasserstoffs geprüft.

Als Zersetzungsgefäß diente ein Kölbchen von 50 cm^3 Inhalt mit langem Hals und mit eingeschliffenen Stopfen, durch den ein Tropftrichter und ein Einleitungsrohr für CO_2 geführt war. Das seitlich angebrachte Gasentbindungsrohr war mit einem Rückflußkühler verblasen, dessen oberes Ende knieförmig nach unten geführt war. An dieses wurde mit Schliff ein System von drei miteinander verblasenen Peligotröhren angeschlossen, von denen die erste mit Wasser, die beiden anderen mit konzentrierter Silbernitratlösung beschickt waren zum Nachweis und zur eventuell quantitativen Bestimmung von Phosphorwasserstoff. Die letzte Peligotröhre war mittels Druckschlauch mit einem mit 50%iger Kalilauge beschickten Azotometer verbunden, das oben eine Kugel von 75 cm^3 trug, so daß Gasmengen zwischen 75 und 100 cm^3 genau abgelesen werden konnten.

Nachdem eine abgewogene Menge Substanz in das Kölbchen gebracht war, wurde die gesamte Apparatur mit luftfreiem Kohlendioxyd so lange durchgespült, bis das Azotometer Luftfreiheit an-

zeigte. Durch den Tropftrichter wurden dann 25 cm³ 20%iger Salzsäure mit Kohlensäure hereingedrückt und das Kölbchen unter ständigem Durchleiten von CO₂ langsam zum Sieden erhitzt. Die anfänglich ziemlich rasche Auflösung geht später sehr träge. Deshalb gibt man gegen Ende noch 10—20 cm³ Salzsäure durch den Tropftrichter zu. Die Versuchsdauer betrug jeweils 6—7 Stunden. Die Apparatur wurde in zwei Parallelversuchen durch Bestimmung des bei der Auflösung von reinstem Zinn in Salzsäure entstehenden Wasserstoffs geprüft. Der Versuch wurde dabei über 7 Stunden in Analogie mit den Zersetzungsversuchen ausgedehnt, obwohl das Zinn natürlich viel früher gelöst war.

0,4322 g Sn: gef. 83,11 cm³ H₂ (red.), ber. 81,56 cm³; zuviel 1,87%.

0,4381 g Sn: gef. 87,72 cm³ H₂ (red.), ber. 82,67 cm³; zuviel 1,25%.

Man findet also bei dieser Versuchsanordnung und Versuchsdauer im Durchschnitt 1,5% H₂ zuviel, wahrscheinlich bedingt durch eine geringe Diffusion von Luft durch die Gummiverbindungen und durch einen wenn auch minimalen Gehalt des Kohlendioxyds an Luft, der bei dem 7stündigen Durchleiten eben doch merklich wird. Auf Grund dieser Versuche wurde bei den Auflösungsversuchen mit Nickelphosphiden stets von den gefundenen Kubikzentimetern Wasserstoff 1,5% in Abzug gebracht.

1. Auflösung von Ni₂P. Es wurde das durch Einwirkung von alkoholischer Salzsäure dargestellte hochprozentige Produkt verwendet (76,79% Ni, 20,59% P, 0,40% H₂O, zusammen 97,78%).

I. 0,1936 g Substanz: 97,34 cm³ H₂. II. 0,1440 g Substanz: 71,31 cm³ H₂ (red.) gef.

Aus der Einwaage berechnet (vgl. Gleichung I, S. 345)

148,7 mg Ni = 56,80 cm³ H₂

110,6 mg Ni = 42,24 cm³ H₂

39,9 mg P = 43,18 cm³ H₂

29,7 mg P = 32,12 cm³ H₂

Ber. Ges. H₂ = 99,98 cm³

74,36 cm³

H₂ ber. — H₂ gef. = 2,64 cm³

3,05 cm³

Die Versuche bestätigen die Richtigkeit von Gl. I (S. 345) für die Auflösung von Ni₂P in HCl. Die Differenz zwischen dem gefundenen und berechneten H₂-Wert ist durch einen geringen Sauerstoffgehalt der Substanz bedingt, da für ein Atom Sauerstoff ein Minus von 1 Mol H₂ entsteht. Berechnet man umgekehrt aus der Differenz den Sauerstoffgehalt der Substanz, so findet man für das verwendete Ni₂P aus I 0,97%, aus II 1,66%, Mittel 1,3%, während nach der Gesamtanalyse 2,2% zu 100 fehlen. Diese Differenz von 2,2 — 1,3 = 0,9% dürfte sich dadurch erklären, daß bei der erst bei hoher Temperatur (400°) vollständigen Entwässerung ein Teil des Wassers

mit dem Phosphid unter Wasserstoffentwicklung reagiert. Im übrigen ist die Differenz zwischen gefundenem und berechnetem Wasserstoff viel zu klein, um die angegebene Gleichung für die Auflösung irgendwie anfechtbar erscheinen zu lassen.

2. Auflösung von Rohprodukt XIa. (85,8% Ni, 17,17% P, 0,52% H_2O , zusammen 98,49%.)

I. 0,2118 g Substanz: $94,31 \text{ cm}^3 \text{ H}_2$.

II. 0,2042 g Substanz: $90,96 \text{ cm}^3 \text{ H}_2$ (red.) gef.

Berechnet: $97,25 \text{ cm}^3 \text{ H}_2$ $93,81 \text{ cm}^3 \text{ H}_2$

Zu wenig gefunden: I. $3,06 \text{ cm}^3 \text{ H}_2 = 2,18 \text{ mg O}_2 = 1,03\%$

II. $2,85 \text{ cm}^3 = 2,04 \text{ mg O}_2 = 1,0\%$.

Das Rohprodukt löst sich in derselben Weise wie Ni_2P in HCl . Errechnet man aus der Wasserstoffdifferenz den Sauerstoffgehalt zu 1,0%, so fehlen in der Gesamtanalyse nur noch 0,5% zu 100.

3. Auflösung von Ni_5P_2 . Während unter 2 und 3 an $\text{Ni} + \text{P}$ nahezu 100%ige Präparate untersucht wurden, wurde bei Ni_5P_2 ein mit verdünnter Essigsäure hergestelltes Präparat gewählt, das daher erhebliche Mengen Sauerstoff und auch Wasser enthielt.

Analyse des Präparats: 0,4602 g zu 100 cm^3 , je 20 cm^3 : 0,3194, 0,3180 g Ni D; 0,8488, 0,8420 g P A = 70,50, 70,20% Ni; 15,25, 15,13% P. — 0,5216 g verloren im Hochvakuum 2 Stunden bei $400\text{--}450^\circ$ 0,0342 g = 6,56% H_2O ; 0,4078 g ebenso 0,0262 g = 6,43% H_2O . — Mittelwert: 70,35% Ni; 15,19% P, 6,50% H_2O ; zusammen 92,04%. Ni:P = 1:0,408.

Auflösungsversuch:

I. 0,2730 g Substanz: $94,69 \text{ cm}^3 \text{ H}_2$.

II. 0,2454 g Substanz: $84,32 \text{ cm}^3 \text{ H}_2$ (red.) gef.

Berechnet: $118,26 \text{ cm}^3 \text{ H}_2$ $106,35 \text{ cm}^3$

Zu wenig gefunden I: $23,57 \text{ cm}^3 \text{ H}_2 = 16,8 \text{ mg O}_2 = 6,16\%$

II: $22,03 \text{ cm}^3 \text{ H}_2 = 15,72 \text{ mg O}_2 = 6,41\%$.

Man würde also nach dieser Methode 6,3% Sauerstoff finden gegenüber 7,96% als Differenz aus der Analyse. Die Ursache dieser Abweichung ist wohl wie unter 1. in der Bestimmung des Wassergehaltes zu suchen.

Aus diesen Versuchen über die Auflösung der dargestellten Nickel-Phosphor-Verbindungen in Salzsäure ergibt sich, daß Ni als NiCl_2 , P als H_3PO_3 in Lösung geht, je unter Entwicklung der entsprechenden Menge H_2 . Die Entstehung von H_3PO_3 erklärt sich am besten mit der Annahme der intermediären Bildung von PCl_3 . Da-

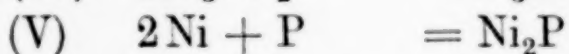
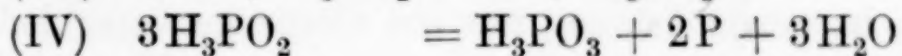
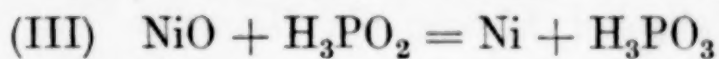
nach würde auch der Phosphor in diesen Verbindungen mit der Salzsäure ausgesprochen „metallisch“ reagieren.

VIII. Versuche mit Kobaltsalzlösungen

Die Reaktion von Nickelsalzen mit Kaliumhypophosphit in konzentrierter Lösung tritt verhältnismäßig leicht ein; dagegen reagieren Kobaltsalze ohne Alkalizusatz nur schwer und sehr unvollständig. Alkalizusatz fördert die Reaktion ganz bedeutend. Das primär ausfallende Co(OH)_2 reagiert ebenfalls mit Hypophosphit, allerdings nicht quantitativ. Bemerkenswert ist, daß die Reaktion in Gegenwart von viel Alkali schon bei Zimmertemperatur eintritt, wenn man von vornherein eine kleine Menge des Reaktionsproduktes zusetzt und das Gemenge 24 Stunden stehen läßt. Um ein durch Kobalthydroxyd nicht verunreinigtes Reaktionsprodukt zu bekommen, setzt man zu der alkalischen Reaktionsmischung so viel Weinsäure oder Alkalitartrat, daß eine klare Lösung entsteht. In cyanalkalischer Lösung tritt auch beim Kobalt keine Reaktion ein. Zur Darstellung des Reaktionsproduktes mischt man 1 Vol. kaltgesättigte Kobalt-Acetatlösung mit 1 Vol. kaltgesättigter Weinsäurelösung, 6 Vol. Kalilauge (30 g KOH in 100 cm³ H₂O) und 2,5–3 Vol. Kaliumhypophosphitlösung (200 g KH₂PO₂ in 100 cm³ H₂O). Die Reaktion tritt unter sehr starker Wasserstoffentwicklung bei 70 bis 95° ein; im Autoklaven auch in größerer Verdünnung und ohne Alkalizusatz (10 g Kobaltacetat, 80 g KH₂PO₂, 250 cm³ H₂O) bei 165–170°. Das schwarz gefärbte Reaktionsprodukt aus alkalischer Lösung wird genau wie beim Ni angegeben isoliert. Es gelang auch hier auf keine Weise phosphorfrees Kobalt zu gewinnen. Das getrocknete Reaktionsprodukt enthält 90–92% Co und 4–5,7% P, der Rest zu 100 ist H₂O und O. Das trockene schwarze Pulver ist stark magnetisch und bei etwas höherer Temperatur pyrophor. Kobaltphosphide sind nach den Angaben der Literatur nicht magnetisch. Das Reaktionsprodukt enthält also mit Sicherheit elementares Co in Analogie mit dem Nickelreaktionsprodukt aus alkalischer Lösung. Es zersetzt daher auch H₂O₂ sehr stark katalytisch. Ebenso kann man es als Katalysator für die Hydrierung von Zimtsäure zu Hydrozimtsäure verwenden. Die Hydrierung geht zwar ziemlich langsam, ist aber fast vollständig. Das Reaktionsprodukt löst sich langsam in verdünnten, nicht oxydierenden Säuren, rasch bei Zusatz von H₂O₂. Über die weitere Untersuchung des Reaktionsproduktes wird in einiger Zeit gesondert berichtet werden.

IX. Theorie des Reaktionsverlaufs

Es liegt nahe, die Entstehung der Ni(Co)-Phosphorverbindungen durch die intermediäre Bildung von Phosphorwasserstoff (Zerfall von KH_2PO_2 in Kaliumphosphit und PH_3) zu erklären. Diese Erklärung ist ausgeschlossen, da im Verlaufe der sehr stürmischen und raschen Reaktion auch bei großen Ansätzen nicht einmal Spuren von Phosphorwasserstoff durch den Geruch nachzuweisen sind. Phosphorwasserstoff reagiert jedoch, wie wir experimentell feststellten, in wäßriger Lösung nur langsam mit Ni-Salzen, so daß bei der geringen Löslichkeit von PH_3 in Wasser sogar sehr viel Phosphorwasserstoff entweichen müßte, wenn gleichzeitig soviel Phosphid anfallen soll. Außerdem liefern die entstehenden Phosphide mit HCl höchstens eben nachweisbare Spuren von PH_3 . Wir halten daher für den Reaktionsverlauf die nachfolgende Formulierung für wahrscheinlich:



Gleichung III ist ohne weiteres denkbar und durch den Reaktionsverlauf in alkalischer Lösung, bei dem das Reaktionsprodukt Ni und Co in elementarer Form enthält, sogar als möglich erwiesen. Gleichung IV bedeutet Disproportionierung der unterphosphorigen Säure in Phosphor und phosphorige Säure. Eine ähnliche Disproportionierung des Hypophosphits z. B. beim trockenen Erhitzen oder beim Erwärmen mit starker Lauge ist schon lange bekannt; allerdings tritt dabei als niedere Stufe nicht Phosphor, sondern Phosphorwasserstoff auf. Wir betrachten daher Gleichungen III und IV als gekoppelte Reaktion derart, daß diese eigentümliche Disproportionierung des Hypophosphits nur eintritt, wenn gleichzeitig infolge der Gegenwart von Ni- oder Co-Salzen metallisches Ni oder Co gebildet wird. Es tritt dann sofort eine dritte Reaktion (V) ein, Vereinigung von Ni und P, die bekanntlich bei höheren Temperaturen mit Phosphordampf leicht realisierbar ist.

Diese Erklärung des Reaktionsverlaufs führt in Übereinstimmung mit den Eigenschaften der dargestellten Verbindungen dazu, diese nicht als Phosphide im Sinne von Derivaten des Phosphorwasserstoffs aufzufassen, sondern als intermetallische Verbindungen und sie daher als Phosphornickel bzw. Phosphorkobalt zu bezeichnen. Ni und P liegen im Reaktionsprodukt elementar vor in dem Sinne, daß keine Valenzbetätigung durch Elektronenaustausch stattgefunden hat.

Endlich sei noch darauf verwiesen, daß für diesen eigentümlichen Reaktionsverlauf zwischen Ni(Co)-Salzen und Hypophosphit gewisse Parallelen zu finden sind. So entsteht nach A. Stock und E. Kuss¹⁾ durch Einwirkung von Hypoborat auf Ni-Salze Ni_2B . Ferner stellten wir fest, daß das durch Einwirkung von Natriumhyposulfit auf Ni-Salze entstehende Nickelsulfid²⁾ nicht der einfachen Formel NiS entspricht. Eine genauere Untersuchung dieser Reaktion ist im Gange. Ebenso sind wir mit der Darstellung von Nickelphosphorverbindungen auf thermischem und auf nassem Wege (Fällung mit PH_3) beschäftigt, um durch Vergleich der Röntgendiagramme zu Schlüssen über die Anordnung der Atome im Kristallgitter zu gelangen.

Zusammenfassung

Bei der Einwirkung von Hypophosphit auf Nickel- und Kobaltsalze entsteht in alkalischer Lösung ein Gemenge von Metall und Phosphiden, in saurer Lösung nur ein Gemenge verschiedener Phosphide.

Bei der Einwirkung von Hypophosphit auf die komplexen Cyanide von Nickel und Kobalt gelingt die Reaktion nicht. Im Falle des Nickels tritt Reduktion bis zur einwertigen Stufe ein.

Das Gemisch der Phosphide enthält nach dem Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur mehr oder weniger Wasser und Sauerstoff.

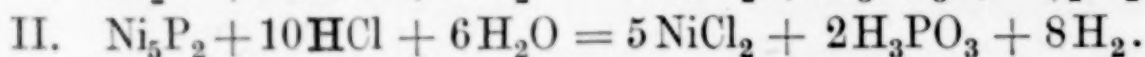
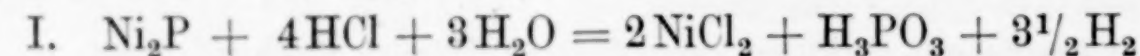
Durch Einwirkung von Salzsäure auf das Gemisch der Nickelphosphide läßt sich die Verbindung Ni_2P isolieren.

Durch Einwirkung von Essigsäure läßt sich analog die Verbindung Ni_5P_2 isolieren.

Durch Einwirkung von Salzsäure auf Ni_5P_2 erhält man Ni_2P .

Bei der Einwirkung von Säuren auf das Reaktionsprodukt von Ni nimmt der Gehalt an Sauerstoff im Rückstand beträchtlich zu. Der aufgenommene Sauerstoff stammt aus einer Zersetzung des Wassers. Zu fast sauerstofffreien Präparaten von Ni_2P und Ni_5P_2 gelangt man daher durch Verwendung von alkoholischer Salzsäure bzw. wasserfreier Essigsäure.

Die Auflösung von Ni_2P und Ni_5P_2 in verdünnter Salzsäure erfolgt nach der Gleichung



¹⁾ A. Stock u. E. Kuss, Ber. 47 (1914), 810.

²⁾ O. Brunck, Lieb. Ann. 336 (1904), 281.

Phosphorwasserstoff entsteht bei der Auflösung höchstens in eben nachweisbaren Spuren.

Die entstehenden Nickelphosphorverbindungen sind nicht als wahre Phosphide, d. h. Derivate des Phosphorwasserstoffs anzusehen, sondern sie gehören zur Gruppe der intermetallischen Verbindungen.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, ohne deren Unterstützung die Durchführung dieser Untersuchung nicht möglich gewesen wäre, sei auch an dieser Stelle aufrichtiger Dank gesagt.

Erlangen, *Chemisches Laboratorium der Universität*, 30. April 1931.

Bei der Redaktion eingegangen am 8. Mai 1931.

Über den Mechanismus von Fällungsvorgängen. V.

Einige Typen von Fällungsreaktionen

VON Z. KARAOGLANOV UND B. SAGORTSCHEV

Ausgehend von den Ergebnissen unserer bisherigen Untersuchungen über den Mechanismus von Fällungsvorgängen, haben wir unternommen, die Reaktionen zwischen H_2SO_4 und BaCl_2 , $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ und CaCl_2 , H_2SO_4 und PbCl_2 und zwischen $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ und PbCl_2 oder PbBr_2 näher zu untersuchen. Die diesbezüglichen Versuche wurden im großen ganzen auf dieselbe Weise ausgeführt wie diejenigen, bei welchen die Reaktion zwischen H_2SO_4 und PbBr_2 untersucht wurde.¹⁾ Um für die verschiedenen oben genannten Fällungsvorgänge vergleichbare Resultate zu erhalten, wurden sämtliche Fällungen bei Zimmertemperatur ausgeführt, die Stoffe, welche dazu angewandt wurden, hatten ungefähr gleiche Konzentration, und bei allen Versuchen war das Volumen der Mischung nach dem Füllen 280 cm^3 .

I. Die Reaktion zwischen H_2SO_4 und BaCl_2

Zur Untersuchung dieser Reaktion haben wir die folgenden Lösungen benutzt:

1. H_2SO_4 -Lösung. 51 cm^3 entsprechen 1 g BaSO_4 .
2. BaCl_2 -Lösung I. $58,4 \text{ cm}^3$ entsprechen 1 g BaSO_4 .
3. BaCl_2 -Lösung II. $152,1 \text{ cm}^3$ entsprechen 1 g BaSO_4 .

Erste Versuchsreihe. Die einzelnen Versuche dieser Reihe enthielten $51 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4 + 29 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$, rasch gefällt mit $200 \text{ cm}^3 \text{ BaCl}_2 \text{ II}$. Sie ergaben folgende Resultate:

Nr.	1	2	4	4	5
Filtrierte nach . . .	3	60	90	120	1440 Minuten
1 g BaSO_4 enthält .	0,0168	0,0136	0,0168	0,0161	0,0147 g AgCl

In dieser und ebenso in der folgenden Tabelle bedeuten die Zahlen der letzten Reihe die Chlormenge (als AgCl), die 1 g BaSO_4 enthält. Man ersieht aus dieser Tabelle, daß der Niederschlag chlorhaltig ist, daß sein Chlorgehalt ziemlich konstant ist und nicht davon

¹⁾ Z. KARAOGLANOV u. B. SAGORTSCHEV, Z. anorg. u. allg. Chem. **195** (1931), 113.

abhängt, wie lange der Niederschlag in der Flüssigkeit verbleibt, woraus er entsteht.

Zweite Versuchsreihe. Bei dieser Reihe bestanden die einzelnen Proben aus $58,4 \text{ cm}^3 \text{ BaCl}_2 \text{ I} + 21,6 \text{ cm}^3 \text{ 0,1 n-HCl}$, rasch gefällt mit $68,4 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4 + 131,6 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$. Sie ergaben die Resultate:

Nr.	1	2	3	4	5
Filtriert nach . . .	3	15	30	60	1440 Minuten
1 g BaSO_4 enthält .	0,0063	0,0056	0,0056	0,0070	0,0040 g AgCl

Es folgt aus diesen Ergebnissen: 1. daß, wenn BaCl_2 in Gegenwart von HCl mit H_2SO_4 gefällt wird, der Niederschlag ebenfalls chlorhaltig ist, und 2. daß in diesem Falle der Niederschlag weniger Chlor enthält, als wenn H_2SO_4 mit BaCl_2 gefällt wird, oder wenn im System das Bariumchlorid im Überschuß vorhanden ist.

Dritte Versuchsreihe. Diese Versuche sind zu dem Zweck ausgeführt worden, um die Einflüsse der Salzsäure, der Fällungsdauer und des Rührens zu ermitteln. Hier hatten die Lösungen die Zusammensetzung: $51 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4 + 29 \text{ cm}^3 \text{ 0,1 n-HCl}$, gefällt mit $200 \text{ cm}^3 \text{ BaCl}_2 \text{ II}$.

1. Bei den ersten zwei Versuchen wurden die Fällungen rasch ausgeführt, alsdann wurden die Proben ruhig stehen gelassen und nach bestimmten Zeiten filtriert. Es zeigte sich, daß, wenn das Filtrieren 3 Minuten nach dem Fällen erfolgt, die Chlormenge des Niederschlags einer Menge von 0,0140 g, und wenn nach 60 Minuten filtriert wird, einer Menge von 0,0146 g AgCl entspricht.

2. Bei den folgenden Versuchen sind die Fällungen langsam ausgeführt worden, und zwar so, daß eine Fällung etwa 10 Minuten dauerte. Bei dem einen Versuch wurde 3 Minuten nach dem Fällen filtriert. Die Chlormenge im Niederschlage entsprach 0,0035 g AgCl. Bei dem zweiten Versuch wurde 2 Stunden nach dem Fällen filtriert. Der Chlorgehalt des Niederschlags entsprach 0,0064 g AgCl.

3. Bei diesen Versuchen wurden die Fällungen rasch ausgeführt und alsdann wurden die Proben durchgerührt. Nach 10 Minuten Rühren entsprach die Menge des Chlors 0,0168 g und nach 2 Stunden Rühren 0,0175 g AgCl.

Diese Versuche zeigen: 1. wenn H_2SO_4 in Gegenwart von HCl mit BaCl_2 gefällt wird, so bewegt sich der Chlorgehalt des Niederschlags in denselben Grenzen, wie wenn HCl abwesend ist (vgl. erste Versuchsreihe); 2. unter sonst gleichen Bedingungen ist die Chlormenge des Niederschlags geringer, wenn die Fällung langsam aus-

geführt wird, und 3., wenn nach dem raschen Fällern das Gemisch gerührt wird, so ist die Chlormenge ungefähr ebenso groß, wie wenn nach dem Fällern nicht gerührt wird.

Die Angaben dieser Untersuchung über die Reaktion zwischen H_2SO_4 und BaCl_2 stimmen in großen Zügen mit denjenigen überein, welche der eine von uns auf ganz anderem Wege erhalten hat.¹⁾ Die Tatsache, daß die Chlormenge im Niederschlag bei den neuen Versuchen erheblich geringer ist, ist darauf zurückzuführen, daß die Konzentration der Chlorionen, bei deren Gegenwart die Fällung erfolgte, ebenfalls gering ist.

II. Die Reaktion zwischen $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ und CaCl_2

Für diese Versuche wurden die folgenden Lösungen angewandt:

1. $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ -Lösung. 56 cm³ entsprechen 1 g CaC_2O_4 .
2. CaCl_2 -Lösung I. 49 cm³ entsprechen 1 g CaC_2O_4 .
3. CaCl_2 -Lösung II. 105 cm³ entsprechen 1 g CaC_2O_4 .
4. 0,1 n- NH_4Cl -Lösung.

Die mit diesen Lösungen angestellten Versuche wurden auf dieselbe Weise und nach demselben Plan ausgeführt, wie die voranstehenden. Es ergab sich, daß der Niederschlag von Calciumoxalat kein Chlor enthält, abgesehen davon, ob Ammoniumoxalat mit Calciumchlorid oder Calciumchlorid mit Ammoniumoxalat gefällt wird, oder abgesehen davon, ob die Fällung rasch oder langsam ausgeführt wird usw.

III. Die Reaktion zwischen H_2SO_4 und PbCl_2

Es ist bekannt, daß beim Fällern von H_2SO_4 mit PbCl_2 -Lösung der Hauptfällungsvorgang von sekundären Vorgängen begleitet wird.²⁾ Zur Untersuchung des Vorgangs nach dem neuen Verfahren haben wir folgende Lösungen angewandt:

1. H_2SO_4 -Lösung. 40 cm³ entsprechen 1 g PbSO_4 .
2. PbCl_2 -Lösung. 161 cm³ entsprechen 1 g PbSO_4 .
3. 0,1 n- HCl -Lösung.

Erste Versuchsreihe. Die einzelnen Proben dieser Reihe enthielten: 40 cm³ H_2SO_4 + 40 cm³ H_2O , gefällt mit 200 cm³ PbCl_2 .

Die Fällungen wurden rasch ausgeführt, dann ließen wir die Proben ruhig stehen und filtrierten nach bestimmten Zeiten. Diese Versuche ergaben die folgenden Resultate:

¹⁾ Z. KARAOGLANOV, Z. analyt. Chem. **56** (1917), 417, 487; **58** (1918), 77, 113.

²⁾ Z. KARAOGLANOV, Ber. d. dtsh. chem. Ges. **63** (1930), 597.

Nr.	1	2	3	4	5	6
Filtrierte nach . . .	3	15	30	60	120	1440 Minuten
1 g PbSO ₄ enthält .	0,0526	0,0420	0,0330	0,0297	0,0258	0,0045 g AgCl

Man ersieht aus dieser Tabelle, daß der Chlorgehalt des Niederschlags mit der Zeit regelmäßig abnimmt.

Zweite Versuchsreihe. Die einzelnen Versuche dieser Reihe bestanden aus: 40 cm³ H₂SO₄ + 30 cm³ 0,1 n-HCl + 10 cm³ H₂O, rasch gefällt mit 200 cm³ PbCl₂. Sie ergaben die Resultate:

Nr.	1	2	3	4	5	6
Filtrierte nach . . .	2	15	30	60	120	1440 Minuten
1 g PbSO ₄ enthält .	0,0431	0,0323	0,0274	0,0235	0,0176	0,0106 g AgCl

Diese Ergebnisse zeigen, daß in Gegenwart von Salzsäure der Vorgang in großen Zügen denselben Verlauf hat wie in ihrer Abwesenheit. Für kleine Zeitintervalle ist aber die Chlormenge im Niederschlag geringer, wenn die Fällung in Gegenwart von HCl ausgeführt worden ist, und für große Zeitintervalle ist die Chlormenge größer (vgl. erste Versuchsreihe).

Dritte Versuchsreihe. Bei den bisherigen Versuchsreihen war das Verhältnis H₂SO₄:PbCl₂ = 1:1,124. Bei den folgenden Versuchen wurden H₂SO₄ und PbCl₂ im Verhältnis 1:3 gemischt. Hier hatten also die einzelnen Proben die Zusammensetzung: 13,3 cm³ H₂SO₄ + 105,7 cm³ H₂O, rasch gefällt mit 161 cm³ PbCl₂.

Nr.	1	2	3	4	5
Filtrierte nach . . .	3	15	30	120	1440 Minuten
1 g PbSO ₄ enthält .	0,0473	0,0403	0,0336	0,0202	0,0101 g AgCl

Die Chlormenge ist bei diesen Versuchen auch für 1 g PbSO₄ berechnet. Im Vergleich mit der ersten Versuchsreihe zeigen die neuen Versuche, daß der Chlorgehalt des Niederschlags nicht wesentlich davon abhängt, ob das Verhältnis H₂SO₄:PbCl₂ = 1:1,124 oder 1:3 ist.

Vierte Versuchsreihe. Hier hatten die einzelnen Versuche dieselbe Zusammensetzung wie bei der ersten Versuchsreihe, es wurden aber die folgenden Versuchsbedingungen abgeändert:

1. Die Proben wurden langsam (in etwa 10 Minuten) ausgefällt und weiter wie bei der ersten Versuchsreihe verarbeitet. Es zeigte sich, daß, wenn der Niederschlag gleich nach dem Füllen filtriert wird, die Menge des Chlors 0,0151 g AgCl entspricht, und wenn nach 2 Stunden filtriert wird, die Chlormenge dann 0,0168 g AgCl entspricht.

2. Die Proben wurden rasch ausgefällt und das Gemisch nicht ruhig stehengelassen, wie bei der ersten Versuchsreihe, sondern

durchgerührt. Es ergab sich, daß nach einem Rühren von 15 Minuten Dauer die Menge des Chlors 0,0297 g und nach einem Rühren von 30 Minuten Dauer dieselbe 0,0258 g AgCl entsprach.

Es folgt aus diesen Angaben: 1. daß der Chlorgehalt des Niederschlags erheblich geringer ist, wenn die Fällung langsam ausgeführt wird, und 2., daß beim Rühren des Niederschlags mit der Flüssigkeit, woraus er entsteht, die Abnahme der Chlormenge im Niederschlage mit größerer Geschwindigkeit verläuft.

Fünfte Versuchsreihe. Bei dieser Reihe fällten wir rasch PbCl_2 -Lösung mit H_2SO_4 . Die einzelnen Versuche wurden folgendermaßen angestellt: $161 \text{ cm}^3 \text{ PbCl}_2$, gefällt mit ($50 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4 + 69 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$).

Nr.	1	2	3	4
Filtrierte nach . . .	3	15	120	1440 Minuten
1 g PbSO_4 enthält	0,0190	0,0184	0,0178	0,0171 g AgCl

Man ersieht aus dieser Tabelle, daß beim Füllen von Bleichlorid mit Schwefelsäure der Chlorgehalt des Niederschlags erheblich geringer ist und daß er mit der Zeit langsamer abnimmt, als wenn Schwefelsäure mit Bleichlorid gefällt wird.

Vergleicht man einerseits die Ergebnisse der Reaktion zwischen H_2SO_4 und PbCl_2 und andererseits diejenigen der Reaktion zwischen H_2SO_4 und PbBr_2 (l. c.), so kommt man zu dem Schluß, daß, obgleich die beiden Vorgänge einige Besonderheiten zeigen, sie aber doch im großen ganzen einen ähnlichen Verlauf nehmen. Zu demselben Schluß kommt man, wenn man K nach der Formel

$$K = \frac{1}{t} \lg \frac{C}{C - x}$$

für die verschiedenen Versuchsreihen der vorliegenden Arbeit berechnet und die erhaltenen Werte mit denjenigen der Reaktion zwischen H_2SO_4 und PbBr_2 vergleicht. Es folgt daraus, daß der Mechanismus des Fällungsvorgangs, demzufolge der Niederschlag, welcher aus H_2SO_4 und PbCl_2 entsteht, Chlor enthält und dessen Menge mit der Zeit abnimmt, derselbe ist, wie derjenige bei der Reaktion zwischen H_2SO_4 und PbBr_2 . Ein Unterschied zwischen den beiden Vorgängen besteht darin, daß bei dem ersten Vorgang ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{PbCl}_2$) das System mit größerer Geschwindigkeit zum Gleichgewichtszustand strebt als bei dem zweiten Vorgang ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{PbBr}_2$).

IV. Die Reaktion zwischen $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ und PbCl_2

Den Verlauf dieser Reaktion haben wir in einer früheren Arbeit¹⁾ hinsichtlich der Zusammensetzung des Niederschlags verfolgt. Um den Mechanismus desselben Vorgangs nach dem neuen Verfahren zu untersuchen, haben wir die folgenden Lösungen benutzt:

1. $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ -Lösung. 49,6 cm³ entsprechen 1 g PbCrO_4 .
2. PbCl_2 -Lösung I. 172 cm³ entsprechen 1 g PbCrO_4 .
3. PbCl_2 -Lösung II. 99,1 cm³ entsprechen 1 g PbCrO_4 .

Erste Versuchsreihe. Bei dieser Reihe enthielten die einzelnen Proben: 49,6 cm³ $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ + 30,4 cm³ H_2O , gefällt rasch mit 200 cm³ PbCl_2 I. Nach dem Füllen ließen wir die Proben ruhig stehen und nach bestimmten Zeiten verarbeiteten wir sie dann weiter. Es wurden die folgenden Resultate erhalten:

Nr.	1	2	3	4	5	6
Filtrierte nach . . .	4	15	30	60	120	1440 Minuten
1 g PbCrO_4 enthält .	0,0151	0,0133	0,0123	0,0118	0,0090	0,0034 g AgCl

Diese Resultate zeigen: 1. daß der Niederschlag von Bleichromat chlorhaltig ist und 2. daß sein Chlorgehalt verhältnismäßig gering ist und mit der Zeit langsam abnimmt.

Zweite Versuchsreihe. Diese Versuche sind wie die obigen ausgeführt, nur mit dem Unterschied, daß die Fällung in Gegenwart von Salzsäure erfolgte.

49,6 cm³ $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ + 30,4 cm³ 0,1 n-HCl, gefällt mit 200 cm³ PbCl_2 I.

Nr.	1	2	3	4	5	6
Filtrierte nach . . .	4	15	30	60	120	1440 Minuten
1 g PbCrO_4 enthält .	0,0235	0,0180	0,0141	0,0123	0,0073	0,0006 g AgCl

Im Vergleich mit der ersten Versuchsreihe zeigen diese Versuche, daß, wenn die Fällung in Gegenwart von HCl geschieht, die Abscheidung mehr Chlor enthält und seine Menge schneller abnimmt.

Dritte Versuchsreihe. Bei diesen Versuchen fällten wir rasch und mit der konzentrierteren PbCl_2 -Lösung. Die einzelnen Proben bestanden also aus: 49,6 cm³ $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ + 30,4 cm³ H_2O , gefällt mit 200 cm³ PbCl_2 II.

Nr.	1	2	3	4
Filtrierte nach . . .	4	60	120	1440 Minuten
1 g PbCrO_4 enthält	0,0610	0,0448	0,0224	0,0213 g AgCl

Aus diesen Versuchen wird es klar, daß der Niederschlag mehr Chlor enthält, wenn die Fällung mit einer konzentrierteren PbCl_2 -Lösung ausgeführt wird.

¹⁾ Z. KARAOGLANOV u. B. SAGORTSCHEV, Z. anorg. u. allg. Chem. 194 (1930), 151.

Vierte Versuchsreihe. Die Zusammensetzung der einzelnen Proben war hier wie bei der ersten Versuchsreihe. Bei den ersten zwei Versuchen führten wir die Fällungen langsam (in etwa 10 Min.) aus und filtrierten bei dem einen Versuch 3 Minuten nach dem Fällen und bei dem zweiten Versuch nach 2 Stunden. Es ergab sich, daß die Menge des Chlors im Niederschlag je 0,0050 g AgCl entspricht. — Bei zwei anderen Versuchen fällten wir rasch, und dann wurden die Proben nicht ruhig stehengelassen, wie bei allen voranstehenden Versuchsreihen, sondern eine bestimmte Zeitlang durchgerührt. Es wurde gefunden, daß nach 10 Minuten die Chlormenge der Abscheidung 0,0140 g und nach 30 Minuten 0,0073 g AgCl entspricht. — Es folgt also aus dieser Versuchsreihe, daß, wenn die Fällung langsam ausgeführt wird, oder wenn nach dem raschen Fällen das Gemisch gerührt wird, der Chlorgehalt des Niederschlags überhaupt geringer ist (vgl. mit der ersten Versuchsreihe).

Fünfte Versuchsreihe. Bei diesen Versuchen wurden $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ und PbCl_2 im Verhältnis 1:3 gemischt und die Menge des Chlors für 1 g PbCrO_4 berechnet.

16,5 cm³ $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ + 102,5 cm³ H_2O , gefällt rasch mit 161 cm³ PbCl_2 I.

Nr.	1	2	3	4
Filtriert nach . . .	4	15	120	1440 Minuten
1 g PbCrO_4 enthält	0,0352	0,0251	0,0185	0,0101 g AgCl

Im Vergleich mit der ersten Versuchsreihe zeigen diese Versuche, daß, wenn der Überschuß von PbCl_2 größer ist, der Chlorgehalt des Niederschlags auch größer ist.

Sechste Versuchsreihe. Hier haben wir PbCl_2 mit $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ gefällt und zwar so, daß das Verhältnis $\text{PbCl}_2:(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4 = 1:1,163$ war. Die einzelnen Proben bestanden also aus: 172 cm³ PbCl_2 , gefällt mit [58 cm³ $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ + 50 H_2O]. Die Fällungen wurden rasch ausgeführt und dann ruhig stehen gelassen. Diese Versuche ergaben:

Nr.	1	2	3	4	5
Filtriert nach . . .	15	30	60	120	1440 Minuten
1 g PbCrO_4 enthält	0,0045	0,0050	0,0062	0,0056	0,0006 g AgCl

Man sieht aus dieser Tabelle, daß, wenn PbCl_2 mit $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ gefällt wird, der Niederschlag verhältnismäßig wenig Chlor enthält und, mit Ausnahme des letzten Versuchs, seine Menge mit der Zeit nicht wesentlich verändert wird.

V. Die Reaktion zwischen $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ und PbBr_2

Für die folgenden Untersuchungen benutzten wir die Lösungen:

1. $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ -Lösung. 49,6 cm³ entsprechen 1 g PbCrO_4 .
2. PbBr_2 -Lösung. 173 cm³ entsprechen 1 g PbCrO_4 .

Da diese Versuche auf dieselbe Weise wie die vorangehenden ausgeführt worden sind, so werden wir im folgenden der Kürze halber nur deren Resultate und die wichtigsten Bedingungen ihrer Ausführung angeben.

Erste Versuchsreihe. 49,6 cm³ $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ + 30,4 cm³ H_2O , gefällt rasch mit 200 cm³ PbBr_2 .

Nr.	1	2	3	4	5	6
Filtrierte nach . . .	4	15	30	60	120	1440 Minuten
1 g PbCrO_4 enthält	0,0544	0,0498	0,0476	0,0454	0,0375	0,0369 g AgBr

Diese Ergebnisse zeigen, daß beim Fällen von $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ mit PbBr_2 der Niederschlag verhältnismäßig viel Brom enthält und seine Menge mit der Zeit langsam abnimmt.

Zweite Versuchsreihe. 49,6 cm³ $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ + 30,4 cm³ 0,1 n-HBr, rasch gefällt mit 200 cm³ PbBr_2 .

Nr.	1	2	3	4	5	6
Filtrierte nach . . .	4	15	30	60	120	1440 Minuten
1 g PbCrO_4 enthält	0,0666	0,0504	0,0476	0,0465	0,0454	0,0443 g AgBr

Es folgt aus den beiden Versuchsreihen, daß, wenn die Fällung in Gegenwart von HBr erfolgt, der Bromgehalt des Niederschlags größer ist, als wenn unter sonst gleichen Bedingungen die Fällung in Abwesenheit von HBr geschieht.

Dritte Versuchsreihe. Bei den obigen Versuchsreihen ließen wir nach dem Fällen die Proben ruhig stehen und verarbeiteten sie nach bestimmten Zeiten weiter. Bei den folgenden Versuchen hatten die einzelnen Proben dieselbe Zusammensetzung wie bei der ersten Versuchsreihe. Um den Einfluß der Fällungsdauer zu ermitteln, fällten wir bei zwei Versuchen langsam. Es hat sich gezeigt, daß, wenn 2 Minuten nach dem Fällen filtriert wird, die Brommenge 0,0302 g AgBr, und wenn 2 Stunden nach dem Fällen filtriert wird, die Brommenge 0,0241 g AgBr entspricht. Um den Einfluß des Rührens zu ermitteln, wurden zwei Proben rasch ausgefällt und dann tüchtig durchgerührt. Der Bromgehalt des Niederschlags entsprach: nach 15 Minuten Rühren 0,0471 g und nach 30 Minuten 0,0454 g AgBr. — Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe zeigen also, daß das Rühren und das langsame Fällen zu einer Abnahme des Bromgehaltes im Niederschlage führen.

Vierte Versuchsreihe. $173 \text{ cm}^3 \text{ PbBr}_2$, rasch gefällt mit $[57,5 \text{ cm}^3 (\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4 + 49,5 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}]$.

Nr.	1	2	3	4	5
Filtriert nach	4	15	30	120	1440 Minuten
1 g PbCrO_4 enthält .	0,0146	0,0135	0,0129	0,0118	0,0034 g AgBr

Im Vergleich mit der ersten Versuchsreihe zeigen diese Versuche folgendes: Wenn PbBr_2 mit $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ gefällt wird, ist unter sonst gleichen Bedingungen der Bromgehalt des Niederschlags erheblich geringer, als wenn $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ mit PbBr_2 gefällt wird.

Vergleicht man die Resultate von sämtlichen Versuchen, mit welchen die Reaktion zwischen $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ und PbBr_2 untersucht wurde, mit denjenigen, bei welchen die Reaktion zwischen $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ und PbCl_2 untersucht wurde, so ergibt sich, daß, wenn auch die beiden Vorgänge in großen Zügen ähnlich verlaufen, doch zwischen ihnen gewisse Unterschiede bestehen, von denen der wichtigste darin zu suchen ist, daß der Halogengehalt des Niederschlags bei dem ersten Vorgang bedeutend größer ist. Bedeutender ist die Ähnlichkeit der Reaktionen zwischen $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ und PbBr_2 einerseits und H_2SO_4 und PbCl_2 andererseits, und noch größer ist die Ähnlichkeit der Reaktion zwischen $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ und PbBr_2 mit der Reaktion zwischen H_2SO_4 und PbBr_2 .

VI. Allgemeiner Teil

Die Versuchsergebnisse zeigen daher, daß der Mechanismus der Fällungsvorgänge verschiedenartig sein kann. Nach den Angaben der vorliegenden Arbeit lassen sich die folgenden Typen von Fällungsvorgängen formulieren:

1. Fällungsvorgänge, bei welchen keine sekundären Fällungsprodukte entstehen. Hierher gehört die gegenseitige Einwirkung zwischen $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ und CaCl_2 .

2. Fällungsvorgänge, bei welchen der Hauptfällungsvorgang von sekundären Vorgängen begleitet wird und die Menge des sekundären Produkts unerheblich mit der Zeit abnimmt. Hierher gehört die gegenseitige Einwirkung zwischen H_2SO_4 und BaCl_2 .

3. Fällungsvorgänge, bei welchen der Hauptfällungsvorgang von sekundären Vorgängen begleitet wird und die Menge des sekundären Produkts mit der Zeit regelmäßig abnimmt. Hierher gehören die Reaktionen zwischen H_2SO_4 und PbCl_2 , H_2SO_4 und PbBr_2 , $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ und PbCl_2 und $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ und PbBr_2 .

Obgleich die Fällungsvorgänge von dem letzten Typus im großen ganzen den gleichen Mechanismus besitzen, so zeigen sie doch in den

Einzelheiten gewisse Abweichungen. So z. B. wenn PbCl_2 mit H_2SO_4 oder PbCl_2 mit $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ gefällt wird, d. h. wenn in dem System SO_4^{--} oder CrO_4^{--} im Überschuß vorhanden ist, so enthält der Niederschlag weniger Chlor, und seine Menge nimmt mit der Zeit viel langsamer ab, als wenn H_2SO_4 oder $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ mit PbCl_2 gefällt werden und das Fällungsmittel im Überschuß ist. Nach diesem Verhalten bilden die erwähnten Reaktionen einen Übergang zu den Fällungsvorgängen von dem zweiten Typus. Typischere Vorgänge von der dritten Art sind die Fällungen von SO_4^{--} oder von CrO_4^{--} mit PbBr_2 .

Die Angaben der vorliegenden Arbeit zeigen noch, daß der Mechanismus des Vorgangs, demzufolge die Menge des sekundären Produkts im Niederschlage mit der Zeit abnimmt, ungefähr derselbe ist, wie bei dem früher von uns untersuchten Vorgang zwischen H_2SO_4 und PbBr_2 (l. c.). Es gilt also die bei diesem Falle entwickelte Auffassung über den Mechanismus des Fällungsvorgangs für die Fällungsvorgänge von dem dritten Typus überhaupt. Hier sei aber noch das folgende hinzugefügt. Die Angaben der vorliegenden Arbeit nebst denjenigen in unserem dritten Beitrag (l. c.) zeigen, daß der Verlauf der Fällungsvorgänge von der chemischen Natur des Niederschlags und von der chemischen Natur des Fällungsmittels abhängt. Das wird klar aus dem Folgenden. Beim Füllen von H_2SO_4 mit PbCl_2 oder mit PbBr_2 ist das Hauptfällungsprodukt stets PbSO_4 , und trotzdem zeigen die beiden Vorgänge gewisse Unterschiede. Beim Füllen von $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ mit PbCl_2 oder mit PbBr_2 ist das Hauptfällungsprodukt ebenso gleich, und trotzdem ist die Menge des metastabilen Produkts beim Füllen mit PbCl_2 erheblich geringer und die Geschwindigkeit seiner Umwandlung erheblich größer, als wenn das Fällungsmittel PbBr_2 ist.

In unseren früheren Beiträgen über den Mechanismus von Fällungsvorgängen haben wir auf die Rolle der elektrolytischen Dissoziation von PbCl_2 und PbBr_2 und auf die Bedeutung der Löslichkeit der möglichen sekundären Verbindungen auf den Verlauf von Fällungsvorgängen hingewiesen. Die neuen Untersuchungen zeigten, daß die Löslichkeit des Metallchlorids, das sich an dem Fällungsvorgange beteiligt, ebenfalls ein Faktor in dieser Beziehung ist. Und trotzdem daß dieser Faktor auf den zweiten von den oben erwähnten zurückgeführt werden kann, so werden wir ihn doch getrennt betrachten, da er hypothesenfrei ist.

Von diesem Standpunkt ausgehend kommt man zu folgenden Schlüssen. Von den Metallhalogeniden, die für unsere Untersuchungen benutzt wurden, ist das Calciumchlorid am leichtesten löslich; dann

folgen BaCl_2 , PbCl_2 und PbBr_2 . Andererseits zeigen die Versuchangaben, daß Fällungsvorgänge, an welchen CaCl_2 teilnimmt, nicht von sekundären Fällungsprodukten begleitet werden. Wenn sich das Bariumchlorid an der Reaktion beteiligt, so enthält der Niederschlag sekundäre Produkte, aber ihre Menge ist verhältnismäßig gering und sie wird mit der Zeit nicht wesentlich verändert. Die Niederschläge, welche unter der Beteiligung von Bleichlorid entstehen, enthalten größere Chlormengen, welche beim Stehen des Niederschlags in derselben Flüssigkeit, woraus er entstanden ist, regelmäßig abnehmen. Noch größer ist die Menge des Broms und noch kleiner ist die Geschwindigkeit seiner Abnahme in den Niederschlägen von solchen Fällungsvorgängen, welche unter der Beteiligung von Bleibromid verlaufen.

Es sei noch hinzugefügt, daß neue Untersuchungen über die Fällung von Bleiionen als Bleioxalat uns zeigten, daß auch noch andere Typen von Fällungsvorgängen vorhanden sind.

Sofla (Bulgarien), *Chemisches Institut der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 13. April 1931.

Experimenteller Beitrag zum Studium der Wasserstoffelektrode

Von V. ČUPR und O. VIKTORIN

Mit 2 Figuren im Text

Bei dem Hydrolysenstudium bestätigten wir die Beobachtung H. G. DENHAMS¹⁾, durch die er auf die Unverwendbarkeit der Wasserstoffelektrode zur Messung der hydrolytischen Acidität von Zinksulfatlösungen hinweist. DENHAMS²⁾ letzte Erklärung durch die Reduktion



ist nach I. M. KOLTHOFF³⁾ unwahrscheinlich. Zu demselben Schlusse gelangten wir auf Grund unserer eigenen Versuche und die Beobachtung DENHAMS erklären wir durch die Mängel der Wasserstoffelektrode⁴⁾ an sich und zwar durch die Adsorptionseigenschaften des schwarz platiniierten Teiles, die die Resultate in schwach sauren und schwach gepufferten Lösungen beeinflussen.

Es war nicht unsere Absicht, uns mit dem Mechanismus der Adsorptionsveränderungen zu befassen, wie es A. FRUNKIN und A. DONDE⁵⁾, I. M. KOLTHOFF und S. W. PENNYCUICK tun, sondern wir forschten vielmehr nach der Quelle und Größe der Fehler bei der Messung mit Wasserstoffelektroden unter den oben erwähnten Bedingungen.

Die verwendete Wasserstoffelektrode aus Jenaer Glas wird durch Fig. 1 veranschaulicht.

In das Gefäß A ist eine Röhre eingeschliffen, deren Abschluß durch einen Schliff mit einem dünnen Röhrchen gebildet wird und die

¹⁾ H. G. DENHAM, Z. anorg. Chem. **57** (1908), 378; Journ. Chem. Soc. **39**, 41 (1908), 429.

²⁾ H. G. DENHAM u. A. N. MARRIS, Trans. Faraday Soc. **54** (1928), 510, 515.

³⁾ I. M. KOLTHOFF u. T. KAMEDA, Journ. Am. Chem. Soc. **51** (1929), 2888.

⁴⁾ H. T. BEANS u. L. P. HAMMETT, Journ. Am. Chem. Soc. **47** (1925), 1215; R. LORENZ u. A. MOHN, Z. phys. Chem. **60** (1907), 422.

⁵⁾ A. FRUNKIN u. A. DONDE, Ber. **60** (1927), 1816; Z. anorg. u. allg. Chem. **158** (1926), 84 und weitere Arbeiten.

oben durch eine gleichfalls eingeschliffene Röhre geschlossen ist, welche den Platinteil trägt. Der auf den Boden des Gefäßes *A* eingeleitete Wasserstoff umspült den Platinteil und gelangt durch die Öffnung *O* in die Waschflasche *W*, an die das Gefäß *B* angeschmolzen ist, das den Vorrat der zu messenden Lösung enthält. Bei dem Einschliff *E* können Platinteile verschiedener Größe ausgetauscht werden. Der Teil *A* ist in eine konzentrierte Kaliumchloridlösung getaucht und die Verbindung mit den Kalomelelektroden wird durch den geschlossenen Hahn *H*₁ hergestellt.

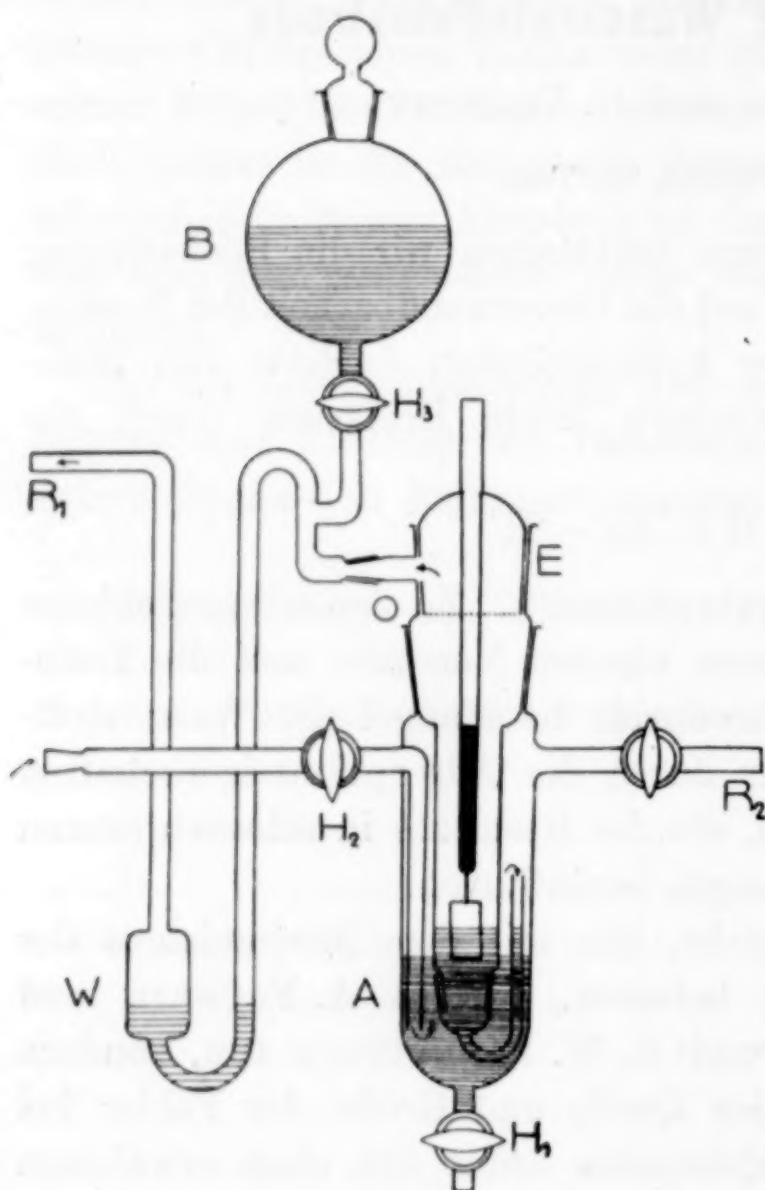


Fig. 1

Der Teil *A* ist in eine konzentrierte Kaliumchloridlösung getaucht und die Verbindung mit den Kalomelelektroden wird durch den geschlossenen Hahn *H*₁ hergestellt.

Durch die beschriebene Form der Wasserstoffelektrode wurden folgende Vorteile erzielt:

1. Die zusammengestellten Elemente haben einen geringen inneren Widerstand.
2. Die Menge der gemessenen Lösung im eigentlichen Elektrodenraum ist klein (2–3 cm³), weshalb sich das Potential rasch einstellt.¹⁾
3. Die gemessene Lösung kommt mit der Kaliumchloridlösung nicht in direkte Berührung.

4. Im Elektrodenraum kann die gemessene Lösung ausgetauscht werden, ohne daß Luft in den Apparat eindringt. Bei geschlossenem Hahne *H*₂ wird bei der Waschflasche langsam Wasserstoff abgesaugt; der gerade gemessene Lösungsanteil fließt in den Teil *A*, und nach Öffnung des Hahnes *H*₃ am Vorratsgefäß, wird eine neue Füllung in den Elektrodenraum hineingesogen.

5. Auch bei eventuellem Austausch der Säure im Wasserstoffapparat, dringt in den Elektrodenraum keine Luft, da der Wasserstoff anfangs durch die Röhre *R*₂ abgeleitet und erst nach Austreibung

¹⁾ A. STÄHLER, Handbuch der Arbeitsmethoden 3 2, S. 280.

der Luft aus dem Wasserstoffapparat und aus dem Gefäß A, in den Elektrodenraum eingeleitet wird.

Der erforderliche reine Wasserstoff wurde im Apparat nach V. BAYERLE und M. TAMELE¹⁾ aus Zinkamalgam und 10%iger Chlorwasserstoffsäure gewonnen. Er wurde in zwei U-Röhren mit Glasperlen gewaschen, die mit der gemessenen Lösung benetzt waren. Der Wasserstoff wurde vor seiner Verwendung durch Einleiten in destilliertes Wasser im Leitfähigkeitsgefäß geprüft. Das destillierte Wasser hatte vor dem Versuch die Leitfähigkeit $1,8 \cdot 10^{-6} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ und nach 20stündigem Einleiten wurde eine Leitfähigkeit von $7,2 \cdot 10^{-6} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ermittelt. Es bedarf der Erwägung, daß unsere Versuche niemals länger als 7 Stunden dauerten und man kann weiter bei den untersuchten Lösungen immerhin eine größere Pufferkapazität voraussetzen, als bei reinem Wasser; daher schmälert der konstatierte Zuwachs keineswegs die Bedeutung unserer Versuche. Noch ehe dieser Wasserstoff durch die Lösung im Elektrodenraum strömte, wurde er durch eine zur Wasserstoffelektrode gehörige Waschflasche geleitet.

Das Platinieren der eigentlichen Elektroden geschah auf die übliche Weise²⁾ und danach wurden die Elektroden in zweimal destilliertem Wasser ausgekocht.

Die elektromotorische Kraft der aus der Wasserstoff- und der normalen Kalomelektrode zusammengesetzten Elemente wurde bei 20° gemessen, in der ganzen Anordnung, wie sie in den vorhergehenden Arbeiten über Hydrolyse beschrieben worden ist.³⁾ Einzelne Versuche dauerten bis zur Einstellung des konstanten Potentials und nach Bedarf auch länger.

Um bei manchen Versuchen (z. B. mit kolloidalem Platin oder mit Platinschwarz) der möglichen Polarisierung des Elementes vorzubeugen, war eine Anordnung notwendig, wobei dem Element während der Messung seiner elektromotorischen Kraft fast kein Strom entnommen wird (beispielsweise der Binantenelektrometer von DOLEZALEK). Da dieser Apparat, wenn seine Empfindlichkeit

¹⁾ V. BAYERLE u. M. TAMELE, Chemické listy 18 (1924), 389.

²⁾ OSTWALD-LUTHER, Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physikochemischer Messungen.

³⁾ V. ČUPR, Collection de trav. chim. Tchécoslovaquie 1 (1929), 377, 477. Publ. de la faculté des sciences de l'université Masaryk (1930), 119; (1931), 133; V. ČUPR u. O. VIKTORIN, Publ. de la faculté des sciences de l'université Masaryk (1931), 134. Eine kurze Übersicht der genannten Arbeiten erscheint in der Z. anorg. u. allg. Chem.

voll ausgenützt werden soll, große Sorgfalt erfordert, versuchten wir bei dieser Gelegenheit, bis zu welchem Grade sich uns der sogenannte „Lampenvoltmeter“ bewährt.¹⁾ Es ist bekannt, daß die Änderung der Gitterspannung bei der Elektronenlampe unter bestimmten Bedingungen, eine proportionale Intensitätsänderung des Anodenstromes bedingt. Diese Abhängigkeit läßt sich aber nicht direkt für genaue Messungen der elektromotorischen Kraft bzw. des p_H -Wertes verwerten; es ist dabei nämlich eine bei der Messung unveränderliche Anodenspannung Voraussetzung, und außerdem die Intensitätskonstanz des Stromes, der die Kathode zum Glühen bringt, bzw. deren konstante Temperatur — Bedingungen, die sehr schwer zu erfüllen sind.

Dafür läßt sich in unserem Falle die Elektronenlampe folgendermaßen verwenden: das gemessene Element wird in den Gitterstromkreis entgegengerichtet der vom Potentiometer abgezweigten Kraft eingeschaltet, welche so lange reguliert wird, bis dieselbe Intensität des Anodenstromes erzielt wird, wie bei der Kurzschaltung des Gitters, das ist ohne das gemessene Element und ohne die kompensierende elektromotorische Kraft. Wie ersichtlich, wird die eigentliche Messung der elektromotorischen Kraft mittels der Kompensationsmethode auf dem auf ein Normalelement kalibrierten Potentiometer durchgeführt, während die Elektronenlampe hier mit dem Galvanometer zusammen die Aufgabe eines elektrostatischen Nullapparates erfüllt. Einem ähnlichen Gedanken folgen schon W. ELDER²⁾, R. FÜRTH³⁾ und andere Autoren.

Unsere Aufgabe war es, eine einfache Anordnung zur Messung der elektromotorischen Kraft ausfindig zu machen, die sowohl die übliche Kompensationsmethode als auch das vorhin angedeutete elektrostatische Verfahren ermöglicht, bei Verwendung eines Potentiometers und des nämlichen Galvanometers in beiden Fällen. Ein Schema der Schaltungen ist in Fig. 2 enthalten, worin der Lampenvoltmeter durch stärker ausgezogene Linien gekennzeichnet wird. Der für die Kompensationsmethode bestimmte Teil ist für den Potentiometer *K* (LEEDS und NORTHRUP⁴⁾) genau eingezeichnet, welcher gegenwärtig oft verwendet wird, und es bedarf bloß der Be-

¹⁾ V. ČUPR, Chemické listy 24 (1930), 280.

²⁾ J. W. ELDER, Journ. Am. Chem. Soc. 51 (1929), 3266; Proc. Nat. Acad. Sciences 14 (1928), 936.

³⁾ R. FÜRTH, Phys. Ztschr. 28 (1927), 697; Kolloidchem. Beih. 28 (1929), 242.

⁴⁾ Vgl. Preisliste: LEEDS u. NORTHRUP, Type K Potentiometer, Bulletin Nr. 755.

merkung, daß die zur Kompensation erforderlichen Kräfte dem Potentiometer entweder gewohntermaßen an der mit E.M.F. bezeichneten Stelle entnommen werden oder bei Anwendung eines Lampenvoltmeters durch zwei Steckkontakte: einen aus dem entsprechenden Widerstand im Kreise und einen zweiten von der mit dem Buchstaben *G* bezeichneten Stelle, wobei sich der Umschalter des Potentiometers in der Lage E.M.F. befindet. Vier Stöpselkommutatoren ermöglichen die Umschaltung auf beide Arten.

In Fig. 2 ist die Lage der Stöpsel für dieelektrostatischen Messungen angegeben, wobei am besten so verfahren wird: Wir ändern den Widerstand *W*, bis das Galvanometer auf dem Nullpunkt stehen

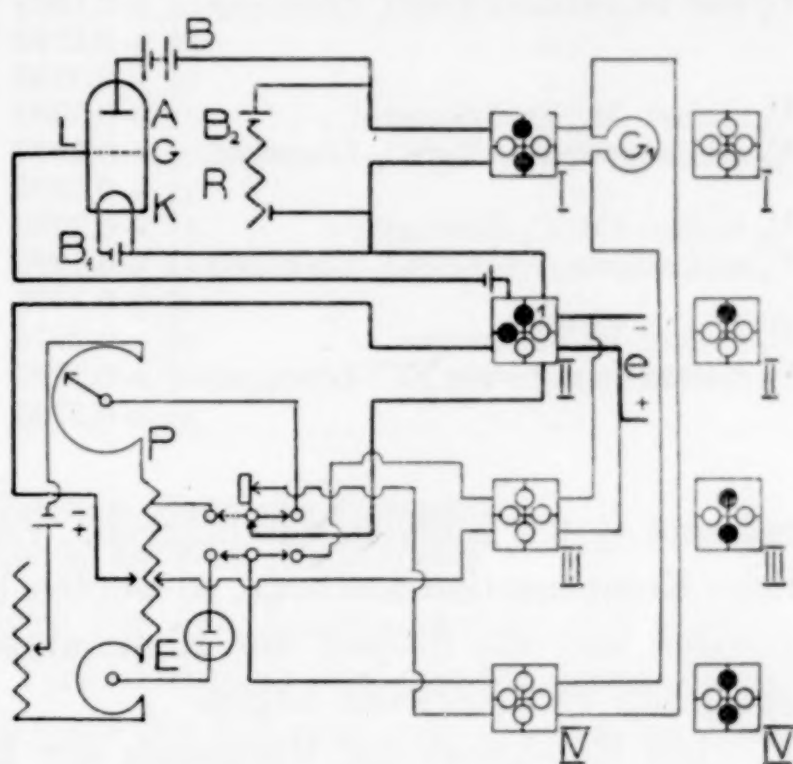


Fig. 2. *P* = Potentiometer mit Normalelement *E*, *G*₁ = Galvanometer, *I*, *II*, *III* und *IV* = Stöpselkommutatoren, *e* = gemessenes Element, *L* = Elektronenlampe „Philips“ A 415 mit Anode *A*, Kathode *K* und Gitter *G*, *B* = Anodenbatterie, *B*₁ = Glühbatterie, *B*₂ = Hilfsbatterie von 2—4 Volt

bleibt; dann ziehen wir den Stöpsel 1 heraus und beobachten die Abweichung des Galvanometers, die durch die Differenz zwischen der elektromotorischen Kraft des Elementes und der vom Potentiometer abgezweigten elektromotorischen Kraft hervorgerufen wird. Nach Hineinstecken des Stöpsel 1 trachten wir diesen Unterschied der elektromotorischen Kräfte zu verringern, um nach abermaligem Herausziehen des Stöpsel 1 jede Abweichung vom Nullpunkt zu vermeiden, die inzwischen eventuell durch eine entsprechende Änderung des Widerstandes *W* korrigiert werden mußte. Nur auf diese Weise gelingt es, das Intervall zwischen den elektromotorischen aus dem Potentiometer abgezweigten Kräften zu finden, worin sich deutliche Abweichungen des Galvanometers nach verschiedenen Seiten zeigen. Gleichzeitig kann man so die Genauigkeit der Messung bestimmen. Bei Anwendung eines Spiegelgalvanometers von der ungefähren Empfindlichkeit 10^{-7} läßt sich die Messung der elektromotorischen Kraft mit einem Fehler von an-

Gemessene Lösungen	Ermittelte elektro-				
	in Volt				
$\frac{1}{5}$ molare ZnSO_4 -Lösungen	-0,2885	-0,3058	-0,3255	-0,2648	
	-0,2285	-0,2355	-0,2368		
$\frac{1}{5}$ mol. angesäuerte ZnSO_4 -Lösungen	-0,1991	-0,2001			
	-0,1380	-0,1387			
	-0,0733	-0,0730			
$\frac{1}{5}$ molare MgSO_4 -Lösungen	-0,3380	-0,3700	-0,3826		
$\frac{1}{5}$ mol. angesäuerte MgSO_4 -Lösungen	-0,2677	-0,2686	-0,2661	-0,2494	-0,2811
	-0,1873	-0,1880	-0,1885		
$\frac{1}{5}$ molare CdSO_4 -Lösungen	-0,2386	-0,2333	-0,2454		
$\frac{1}{5}$ mol. angesäuerte CdSO_4 -Lösungen	-0,1985	-0,1982	-0,1977		
	-0,1573	-0,1572	-0,1567		
$\frac{1}{5}$ molare KCl -Lösungen	-0,2975	-0,2788	-0,2666		
$\frac{1}{5}$ molare angesäuerte KCl -Lösungen	-0,2295	-0,2458	-0,2354		
	-0,1765	-0,1763	-0,1764		

nähernd $\pm 0,5$ Millivolt durchführen. Verwendet man die gebräuchliche Kompensationsmethode, so werden beide Steckkontakte herausgezogen und die Stöpsel des Kommutators kommen in die seitlich am Bilde verzeichneten Lagen.

Die Ergebnisse der Messungen der hydrolytischen Acidität von Zinksulfatlösungen verschiedenen Ursprungs weisen Schwankungen auf, aber stimmen im großen ganzen mit DENHAMS Resultaten überein (Tabelle 1). Daß dieses Verhalten der Wasserstoffelektrode mit der geringfügigen Acidität des Zinksulfates in Zusammenhang steht, wird durch Messungen der Acidität bei $\frac{1}{5}$ molaren angesäuerten Lösungen desselben Salzes bewiesen. Wir beobachteten, daß die Abweichungen zwischen einigen Werten für dieselbe Lösung sich mit der anwachsenden Acidität der gemessenen Lösungen verringern. Ähnliche Ergebnisse zeitigten die Versuche mit $\frac{1}{5}$ molaren Lösungen von Cadmium- und Magnesiumsulfat und Kaliumchlorid. MERCK'S Präparate dreimal umkristallisiert. Aus der Tabelle 1 läßt sich weiterhin schließen, daß die Wasserstoffelektrode in der gesamten $\frac{1}{5}$ mol. Salzkonzentration ungefähr bis zu 3,5 p_H verlässlich ist. Diese Grenze, jenseits welcher Abweichungen zwischen einzelnen Messungen der nämlichen Lösung in Erscheinung zu treten beginnen, kann für eine andere Gesamtkonzentration der Salze eine unterschiedliche sein und es liegt nahe, daß sie sich desto mehr in der Richtung zum größeren p_H verschiebt, je mehr die Lösung ihrer Zusammensetzung gemäß den Charakter einer Pufferlösung annimmt.

Tabelle 1

elektromotorische Kraft umgerechnet auf p_H					Durchschnittlicher p_H -Wert	Größte p_H -Abweichung zwischen einigen Messungen derselben Lösung
4,95	5,26	5,50	4,56		5,09	1,04
3,93	4,05	4,08			4,02	0,15
3,43	3,44				3,44	0,01
2,38	2,39				2,39	0,01
1,26	1,26				1,26	0,00
5,82	6,37	6,59			6,26	0,77
4,61	4,62	4,48	4,29	4,84	4,59	0,59
3,22	3,24	3,24			3,23	0,02
4,11	4,01	4,22			4,11	0,21
3,42	3,41	3,40			3,41	0,02
2,71	2,70	2,70			2,70	0,01
5,12	4,80	4,59			4,84	0,53
3,95	4,23	4,05			4,08	0,28
3,04	3,03	3,04			3,04	0,01

Versuche mit kolloidalem Platin und Platinschwarz als Katalysator in der Wasserstoffelektrode

Den erforderlichen Beweis für den Zusammenhang der schwankenden Resultate mit den Veränderungen des geschwärzten Platins in einer Zinksulfatlösung, lieferte die Messung mit glänzenden Elektroden, worauf der elektromotorische Vorgang durch kolloidales Platin katalysiert wurde.¹⁾ Bei dieser Messung wurden bei verschiedenen Anteilen ein und derselben Vorratslösung übereinstimmende Werte gefunden (Tabelle 2). Die Potentiale stellten sich im Laufe einer Stunde ein und änderten sich auch während weiterer 24 Stunden nicht im Geringsten. Zur Hintanhaltung der Koagulation des kolloidalen Platins wurde Gelatine verwendet und zwar ungefähr 0,25 g im Liter. Es erwies sich, daß durch 5 g im Liter, das ist eine zwanzigfache Menge, die elektromotorische Kraft des untersuchten Elementes nur in den Grenzen eines Millivolts verändert wird.

Aus einer näheren Untersuchung ging hervor, daß konstante, für dieselbe Vorratslösung ermittelte Potentiale, der Acidität der Ausgangslösung nicht entsprechen, sondern daß für ihren Wert die Menge des kolloidalen Platins entscheidend ist. Die Ursache dieser Erscheinung finden wir in den Arbeiten S. W. PENNYCUICKS²⁾. Nach seiner Anschauung wird die Oberfläche des kolloidalen Platins durch

¹⁾ E. BIHMANN u. A. KLIT verwendeten bei der Aciditätsmessung $1/15$ molarer Alkaliphosphatlösungen ($p_H = 6-8$) zum gleichen Zweck kolloidales Palladium, das als Schutzkolloid Lysalbinsäure hatte.

²⁾ S. W. PENNYCUICK, Journ. Chem. Soc. (1929), 618.

„Hydroxyplatinsäure- $\text{H}_2\text{Pt}(\text{OH})_6$ “¹⁾ gebildet, wobei ein Austausch der H^+ -Ionen für das Kation des in der Lösung anwesenden Elektrolyten stattfindet. So tritt z. B. beim Zinksulfat das Ion Zn^{++} an die Oberfläche, wodurch das H^+ -Ion verdrängt wird; hieraus geht dann die verschiedene, von der Konzentration des Platinkolloids abhängige Acidität der Lösung hervor.

Tabelle 2

Versuche mit kolloidalem Platin als Katalysator in der Wasserstoffelektrode.

Untersuchte Lösung		Gemessene elektrom. Kraft		Untersuchte Lösung		Gemessene elektrom. Kraft	
Konz. d. Zinksulfats in Mol per Liter	Menge d. kolloid. Platins in g per Liter	in Volt	umger. auf pH	Konz. d. Zinksulfats in Mol per Liter	Menge d. kolloid. Platins in g per Liter	in Volt	umger. auf pH
0,05	0,02	-0,309	5,31	0,05	0,10	-0,283	4,86
		-0,314	5,40	1	0,057	-0,2546	4,38
0,05	0,06	-0,302	5,19			-0,2541	4,37
		-0,303	5,21			-0,2536	4,36
		-0,304	5,17	1	0,234	-0,2461	4,23
		-0,300	5,15			-0,2468	4,25

Auf den Zusammenhang der Resultate mit den Eigenschaften des Platinschwarz weisen auch die folgenden Versuche hin: ungefähr 0,3—0,6 g Platinschwarz wurde mit der Lösung in einen Apparat mit glänzender Platinelektrode gebracht. Es wurde ein Blech (8×30 mm) verwendet, um das herum das Platinschwarz durch einen lebhaften Wasserstoffstrom aufgewirbelt wurde. Als sich das Potential im Laufe einer Stunde auf einen bestimmten Wert einstellte, wurde der Inhalt nach dem Absetzen des Platinschwarz abgegossen und seine Reaktion auf Methylrot verfolgt, während der Apparat mit einem weiteren Anteil der gleichen Vorratslösung gefüllt wurde. Die ursprüngliche Absicht, die Acidität der aus dem Apparat entnommenen Anteile kolorimetrisch zu messen, war nicht durchführbar, weil der Farbton nach Zusatz des Indikators rasch schwand. Wie aus der Tabelle 3 erhellt, verringert sich die Acidität der aufeinanderfolgenden Anteile und stellt sich auf $\text{pH} = 5,1$ ein. Bei den letzten drei Füllungen wuchs das Potential zunächst bis auf 0,34 Volt an und sank erst später zu dem konstanten Wert 0,297 Volt; für dieses merkwürdige Verhalten fehlt uns jede Erklärung. Ähn-

¹⁾ S. W. PENNYCUICK, Journ. chem. Soc. (1928), 2108 und weitere Arbeiten.

liches wurde bei einigen Versuchen im vorigen Teil unserer Arbeit beobachtet.

Bei oberflächlicher Beurteilung könnten wir in den in Tabelle 3 zusammengefaßten Versuchen die Bestätigung einer eintretenden Reduktion erblicken, wodurch die Acidität der Zinksalzlösungen erneuert wird, wie es DENHAM vorschwebt. Daß es sich jedoch nicht um eine Reduktion handeln kann, bezeugen die drei letzten Versuche, bei denen die Acidität weiterhin unverändert bleibt.

Für die obigen Versuche wurde das Platinschwarz entweder nach A. GUTBIER¹⁾ und O. MAISCH durch Reduktion des Platinchlorids mittels ameisensauren Natriums bereitet, oder auch durch

Tabelle 3

Versuche mit Platinschwarz als Katalysator in der Wasserstoffelektrode

Gemessene elektrom. Kraft		Anmerkung über die kolorimetrische Beobachtung mit Methylrot	Gemessene elektrom. Kraft		Anmerkung über die kolorimetrische Beobachtung mit Methylrot
in Volt	umger. auf p _H		in Volt	umger. auf p _H	
-0,193	3,31	roter Farbton	-0,281	4,83	kein Untersch. d. Farbtönen v. d. Ausgangslsg.
-0,223	3,83		-0,298	5,12	
-0,246	4,23				
-0,258	4,43	beginn. Übergangston	-0,296	5,09	
-0,270	4,64	deutl. Übergangston	-0,297	5,10	

Fällung der kolloidalen, nach BREDIG²⁾ erhaltenen Platinlösung. Die Fällung wurde nach Zusatz der Zinksulfatlösung durch Erwärmung bewerkstelligt. Diese Bereitungsart von Platinschwarz ist sehr bequem und man braucht dabei keine Reagenzien außer reinem Wasser, Platin und der gemessenen Salz- oder eventuell Kaliumchloridlösung. Deshalb ist dieses Verfahren vorzuziehen und auch aus dem Grunde, daß sich bei dem ersten Versuche schwer koagulierbares kolloidales Platin bildet. In beiden Fällen wurde das Platinschwarz gewaschen und mit der Versuchslösung dekantiert, wobei das Absetzen des Platinschwarz mittels einer Zentrifuge begünstigt wurde.

Wie kompliziert hier die Verhältnisse sind, zeigen die Arbeiten von A. FRUNKIN und A. DONDE, von denen die sogenannte Adsorptionshydrolyse beobachtet wurde. Das Platinschwarz bzw. Kohle adsorbiert Alkalien aus neutralen Natriumsulfatlösungen bei

¹⁾ A. GUTBIER u. O. MAISCH, Ber. 52 (1919), 1370.

²⁾ BREDIG, Z. Elektrochem. 4 (1898), 514; Z. angew. Chem. (1898), 941; Z. phys. Chem. 31 (1899), 271.

Anwesenheit von Wasserstoff, so daß die Lösungen sauer werden. Diese Versuche werden von I. M. KOLTHOFF und T. KAMEDA mit teilweise positivem Ergebnis wiederholt. Auch unsere Messungen mit Kaliumchloridlösungen und anderen neutralen Salzen bestätigen die Beobachtungen FRUNKINS; obwohl mit neutralem gut gereinigtem Salz gearbeitet wurde, weisen die gefundenen p_H -Werte auf eine saure Reaktion hin. Diese und ähnliche Erscheinungen stimmen mit den Arbeiten S. W. PENNYCUICKS überein, bei denen gezeigt wurde, daß kolloidales Platin die Fähigkeit besitzt, einen Teil der H^+ -Ionen an seiner Oberfläche gegen andere Kationen der Lösung einzutauschen; denn es ist gut möglich, daß sich ein ähnlicher Vorgang auch auf der großen Oberfläche des Platinschwarz abspielt. Wenn man diesen Austausch in Betracht zieht, muß man bei Erneuerung der Lösung über dem Platinschwarz zu einem gesättigten Zustand gelangen, wobei gar keine H^+ -Ionen mehr in Lösung gehen. Tatsächlich ist dem auch so. Wenn das Platinschwarz mittels Koagulierung der Kolloidplatinlösung durch Sieden bei Zusatz von Zinksulfat gewonnen wurde, verursachte es dann in Berührung mit Zinksulfatlösung ohne Durchleiten von Wasserstoff keine saure Reaktion. Wurde jedoch zur Koagulierung Kaliumchlorid verwendet, so trat bei allen durchgeführten Versuchen eine Acidität der ungefähren Ordnung 10^{-4} in Erscheinung, die durch wiederholtes Abspülen des Platinschwarz mit Zinksulfat zurücktrat, bis die Waschflüssigkeit von der ursprünglichen Lösung nicht mehr zu unterscheiden war. Dies ist ein weiterer Versuch, der der Anschauung DENHAMS widerspricht.

Daß die Lösung bei Gegenwart von Platinschwarz, welches mit Zinksulfatlösung so lange abgespült wird, bis diese nach längerem Zeitraum keine kolorimetrischen Unterschiede zeigt, infolge des Wasserstoffeinleitens sauer wird, läßt sich durch die Adsorption von Wasserstoff erklären. Letztere verursacht eine Störung des Gleichgewichtes und Entfernung weiterer H^+ -Ionen, wie es bei den Zn^{++} -Ionen der Fall war. Durch fortschreitende Verdrängung dieser Acidität gelangt man wieder zu einem anderen Gleichgewichtszustand (vgl. Tabelle 3). Die Menge der in Lösung gehenden H^+ -Ionen wird durch die Beschaffenheit des Kations bestimmt, das an die Oberfläche tritt. Nach den Versuchen PENNYCUICKS und KOLTHOFFS sind die zweiwertigen Kationen meist wirksamer als die einwertigen. Deshalb konnten wir bei unseren Versuchen, wobei durch Koagulation mit Kaliumchlorid bereitetes Platinschwarz verwendet wurde,

auf Zusatz von Zinksulfat eine saure Reaktion beobachten. Ähnlich und noch deutlicher tritt die saure Reaktion in der Kaliumchloridlösung bei Anwesenheit von Platinschwarz erst nach Einleiten von Wasserstoff in Erscheinung. Es ist begreiflich, daß das Ergebnis der Wiederholung einzelner Versuche von dem Zustand des Platinschwarz abhängt, nämlich von der Bereitungsart und davon, wie die Ionen von der Oberfläche entfernt werden; denn die nicht beseitigten Ionen können leicht seine Oberflächeneigenschaften verändern. Wir erwähnen dies, weil es KOLTHOFF nicht immer glückte, FRUNKINS Versuche zu wiederholen. Als Beleg des Gesagten kann folgender Versuch dienen: Das Platinschwarz, dessen Oberfläche mit Zn^{++} -Ionen derart gesättigt ist, daß an seiner Oberfläche der oben erwähnte Austausch nicht mehr stattfindet, wird in verdünnter Chlorwasserstoffsäure dann einigemal in Wasser ausgekocht, hierauf gründlich mit zweimal destilliertem Wasser gewaschen, bis das Waschwasser mit Methylrot neutral reagiert. Nach Zusatz dieses Platinschwarz zur Zinksulfatlösung wird eine deutlich saure Reaktion beobachtet, weil die Bedingungen für den Austausch von H^+ - und Zn^{++} -Ionen abermals erneuert wurden.

Das Ergebnis unserer Arbeit läßt sich folgendermaßen zusammenfassen:

1. Durch eine Reihe von Versuchen mit Zink-, Magnesium- und Cadmiumsulfatlösungen und ferner mit Kaliumchloridlösung wurde erwiesen, daß das Verhalten der Zinksulfatlösungen bei Messungen mit Wasserstoffelektroden keinen Ausnahmefall darstellt, sondern daß die beobachteten Unregelmäßigkeiten von der Wasserstoffelektrode herrühren.

2. Die Abweichungen zwischen einigen Füllungen der nämlichen Vorratslösung hängen nicht so sehr von deren Zusammensetzung ab, als vielmehr von ihrer Acidität; in $\frac{1}{5}$ mol. Gesamtkonzentration beginnen diese Abweichungen ungefähr bei 3,5 p_H.

3. Gegen die Vermutung DENHAMS, wonach die Reduktion:



eintritt, zeugt besonders die Tatsache, daß die Zinksulfatlösungen bei Anwesenheit von mit Kaliumchloridlösung gewaschenem Platinschwarz sogar ohne Durchleiten von Wasserstoff sauer reagieren.

4. Durch Versuche mit glänzenden Platinelektroden und mit kolloidalem Platin bzw. Platinschwarz als Katalysator in der Wasserstoffelektrode wurde gezeigt, daß die beobachtete Zunahme der

Acidität in DENHAMS Versuchen den Eigenschaften des Platinschwarz zuzuschreiben ist, und zwar wahrscheinlich dem Austausch der H⁺-Ionen an der Oberfläche mit anderen Kationen. Letzterer verursacht die Unregelmäßigkeiten, die bei den Aciditätsmessungen mittels Wasserstoffelektrode besonders bei schwach sauren und schwach gepufferten Lösungen in Erscheinung treten.

Die Autoren erfüllen hiermit die angenehme Pflicht, den Herren Prof. Dr. B. KUŽMA und Prof. Dr. A. ŠIMEK für ihre wertvollen Ratschläge zu danken.

Brünn, Institut für anorganische Chemie an der Masaryk-Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 8. Mai 1931.

Zur Thermochemie des Fluors: Die Bildungswärme des Fluorwasserstoffs, Chlorfluorids und Sauerstofffluorids

Von OTTO RUFF und WALTER MENZEL

Mit einer Figur im Text

Zur Auswertung der für die Bildungswärme des Fluorwasserstoffs experimentell ermittelten Werte ist von Herrn v. WARTENBERG eine nicht ganz richtige Formel benutzt worden¹⁾, die auch wir dann wieder für die Auswertung unserer Zahlen für die Bildungswärme des Fluorwasserstoffs verwendet haben.²⁾ Wir sind auf dieses Versehen aufmerksam geworden gelegentlich unserer Arbeit über die Bildungswärme des Stickstoff-3-fluorids, bei der wir die Polymerisationswärme des sich bildenden Fluorwasserstoffs gleichfalls zu berücksichtigen hatten. Die Korrekturen, welche die Richtigstellung der erwähnten Formel nach sich zieht, sind zwar nicht erheblich, aber doch so, daß die Übereinstimmung zwischen der von v. WARTENBERG ermittelten Bildungswärme für Fluorwasserstoff und der von uns gefundenen überraschend gut wird und daß damit die Sicherheit des von v. WARTENBERG für den Fluorwasserstoff eingeführten Wertes (64,0 kcal) wesentlich erhöht wird.

Mit der Bildungswärme des Fluorwasserstoffs ändert sich auch die des Chlorfluorids.

Die Bildungswärme des Sauerstofffluorids haben wir zu $-4,6 \pm 2$ kcal bestimmt und in diese 2 kcal sämtliche Fehlerquellen aufgenommen.³⁾ Auch Herr v. WARTENBERG hat diese Bildungswärme gemessen und Zahlen von -8 bis $-14,8$ kcal gefunden.⁴⁾ Er hat versucht, durch eine Vielheit von Versuchen die Fehlergröße zu mindern, und schließlich als Mittel aller Versuche den Wert -11 ± 2 kcal angegeben. Dabei hat er unsere, das Ende langer Versuchsreihen bildenden, einwandfrei befundenen

¹⁾ H. v. WARTENBERG u. O. FITZNER, Z. anorg. u. allg. Chem. **151** (1926), 318.

²⁾ O. RUFF u. F. LAASS, Z. anorg. u. allg. Chem. **183** (1929), 217.

³⁾ O. RUFF u. W. MENZEL, Z. anorg. u. allg. Chem. **190** (1930), 257.

⁴⁾ H. v. WARTENBERG u. H. KLINKOTT, Z. anorg. u. allg. Chem. **193** (1930), 409.

und deshalb allein veröffentlichten Zahlen einfach bewertet, jede einzelne seiner unsichereren Zahlen (vgl. u.) aber mit 2 bzw. 3, so daß schließlich seine eigenen Zahlen ein 16mal größeres Gewicht erhielten als die unsrigen.

Wir bedauern, dagegen Stellung nehmen und zur Begründung dieser Stellungnahme v. WARTENBERG's Zahlen und experimentelles Vorgehen einer Kritik unterziehen zu müssen.

Die Bildungswärme des Fluorwasserstoffs

Bei der Bildung von Fluorwasserstoff aus Fluor und Wasserstoff entstehen neben dem einfachen HF-Molekül auch $(\text{HF})_6$ -Komplexe, deren Bildungswärme (aus 6HF) nach SIMONS und HILDEBRAND¹⁾ etwa 40 kcal beträgt, also für jedes einzelne HF-Molekül etwa 6,7 kcal. Wenn man den Gesamtdruck P kennt, den der gebildete Fluorwasserstoff im Endzustand der kalorimetrischen Messungen hat, ist die Berechnung des Polymerisationsgrades z verhältnismäßig einfach. SIMONS und HILDEBRAND haben dafür die Formel

$$\log(z - 1) + 3,495 - 5 \cdot \log P - 6 \cdot \log(6 - z) = \frac{40000}{4,579 \cdot T} - 43,145$$

gegeben. Die Polymerisationswärme berechnet sich dann zu

$$W = \frac{40}{5} \cdot \frac{(z - 1)}{z} \text{ kcal.}$$

Bei den Versuchen kennt man jedoch nur die Menge des entstandenen HF neben der Menge des überschüssigen H_2 ; erstere läßt sich zahlenmäßig ausdrücken durch den Partialdruck π , den der HF in dem Gemisch aufweist, wobei man ihn zunächst unimolekular annimmt. Vom Druck π kommt man zu dem wahren Druck P des HF durch die Formel:

$$P = \frac{\frac{b \cdot \pi}{z}}{\pi \cdot \frac{1 - z}{z} + b}$$

(b = Barometerstand).

v. WARTENBERG gibt gegenüber dieser die Formel:

$$P = \frac{\frac{b \cdot \pi}{z}}{2\pi \cdot \frac{1 - z}{z} + b},$$

¹⁾ J. SIMONS u. H. HILDEBRAND, Journ. Am. Chem. Soc. 46 II (1924), 2183.

in der, wie man sieht, die 2 im Nenner zu viel ist. Zur Neuberechnung der Werte sind wir graphisch vorgegangen. Wir haben das beistehende Diagramm für die Versuchstemperatur $T = 308^\circ$ abs. gezeichnet und aus diesem die Polymerisationsgrade entnommen. Aus je zwei zusammengehörigen Werten von P und z ist nach obiger Gleichung π berechnet und durch die gestrichelte Kurve wiedergegeben worden; hierbei ist b mit 760 mm in Rechnung gestellt worden.

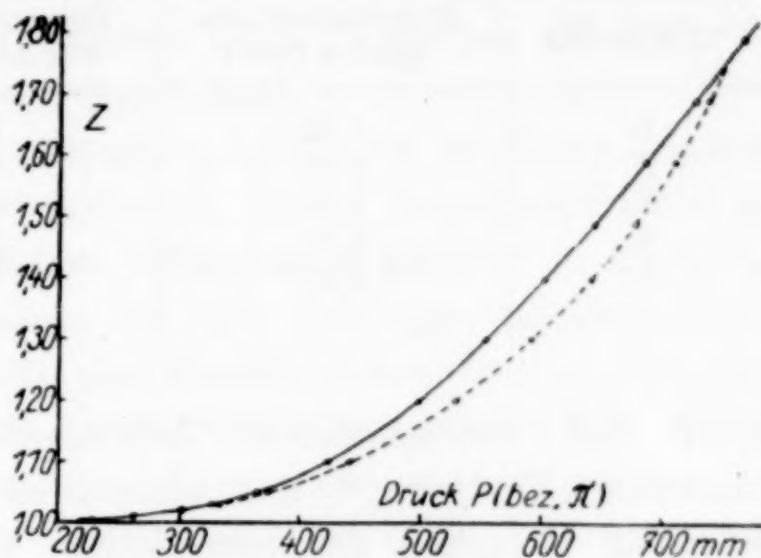


Fig. 1. Abhängigkeit des Polymerisationsgrades z vom Druck des Fluorwasserstoffs bei $T = 308^\circ$ abs.

Die Neuberechnung der v. WARTENBERG'schen und unserer Zahlen führt

dann zu den nachstehenden beiden Tabellen 1 und 2. Es berechnet sich nun bei v. WARTENBERG 63,8 kcal im Mittel gegenüber früher 63,0 und bei uns 64,2 kcal gegenüber früher 62,3 kcal. Das Mittel beider Versuchsreihen ist nun genau $64,0 \pm 0,2$ kcal, ein Wert, den Herr v. WARTENBERG in die Literatur eingeführt hat als Mittel seiner oben mit 63,0 angenommenen Bestimmungen und einer weiteren mit 65,0, die er aus seinen Versuchen über die Wirkung von

Tabelle 1

Bildungswärme des HF

berechnet nach den Versuchen von v. WARTENBERG u. FITZNER

Versuchs-Nr.	Polymerisationsgrad z (neu)	Polymerisationswärme W kcal	Bildungswärme (neu) kcal
1	1,02	0,2	64,7
2	1,07	0,5	64,5
3	1,08	0,6	62,8
4	1,07	0,5	62,9
5	1,08	0,6	65,3
6	1,10	0,7	64,0
7	1,07	0,5	63,9
8	1,06	0,5	63,3
9	1,09	0,7	63,1
10	1,11	0,8	64,5
11	1,08	0,6	63,1
12	1,09	0,7	63,0

Mittel: 63,8 kcal

Tabelle 2

Bildungswärme des HF
berechnet nach den Versuchen von RUFF und LAASS

Versuchs-Nr.	Polymerisations- grad z (neu)	Polymerisations- wärme W kcal	Bildungswärme (neu) kcal
1	1,23	1,5	64,2
2	1,24	1,5	63,2
3	1,22	1,4	64,9
4	1,30	1,8	64,5
5	1,32	1,9	64,4

Mittel: 64,2 kcal

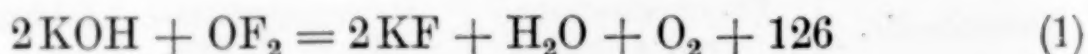
Fluor auf Natriumchlorid bekommen hat. Die beobachtete „schwache Verätzung“ des Glasrohres einerseits¹⁾ und die Unsicherheit bezüglich des thermischen Verhaltens von NaCl gegenüber NaF andererseits lassen uns die zweite Zahl nicht hinreichend gesichert erscheinen. Wir halten es deshalb für richtiger, den zweiten Wert von 65 kcal für die Bildungswärme des Fluorwasserstoffs außer Betracht zu lassen.

Die Bildungswärme des Chlorfluorids

Unter Benutzung der neuen Zahl 64,0 für die Bildungswärme des HF berechnet sich der Wert für das Chlorfluorid zu 27,4 kcal gegenüber 25,7 kcal früher.

Die Bildungswärme des Sauerstofffluorids

V. WARTENBERG hat drei verschiedene Verfahren benützt. Er hat ein sauerstoffhaltiges Sauerstofffluorid durch eine 40%ige Kalilauge geleitet und die Reaktionswärme

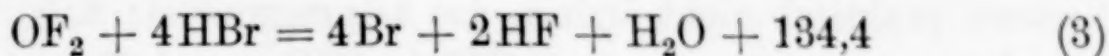


gemessen. Dann hat er ein ebensolches Gas durch Kaliumjodidlösung geleitet, die mit Fluorwasserstoff schwach angesäuert war, und die Reaktionswärme



¹⁾ Wie stark eine solche Verätzung sein kann, beweist das Verhalten von Glaswolle gegen Fluor; sie reagiert sofort ohne Wärmezufuhr von außen unter Feuererscheinung. Auch gegen Wärmeverluste geschützte Glasrohre können nach dem Anwärmen im Fluorstrom verbrennen.

gemessen und endlich dieses Gas zusammen mit Luft durch 45%ige Bromwasserstoffsäure geführt und die Reaktionswärme



gemessen. Die hiernach berechneten Bildungswärmen des OF_2 betragen $-11,5$ bzw. -8 bzw. $-14,8^1$ kcal.

Was die erste Meßreihe anlangt, so haben wir an dieser folgende Mängel festzustellen. Die angewandte Menge Sauerstofffluorid ist den unvermeidlichen Fehlern des Verfahrens gegenüber zu klein; sie wird aus der Gewichtszunahme der mit Kalilauge gefüllten Glasspirale bestimmt, durch welche das sauerstofffluoridhaltige Gas hindurchgeleitet wird. Um diese Gewichtszunahme einwandfrei finden zu können, wird das Gas vorher durch zwei Blasenähler geleitet, die mit Kalilauge gleicher Konzentration beschickt sind. Das Verfahren ist insofern nicht einwandfrei, als zunächst einmal das Durchleiten des Gases durch zwei Blasenähler nach unseren Erfahrungen nicht ausreicht, um das Gas mit Wasserdampf vom Partialdruck der 40%igen Kalilauge zu sättigen. Dementsprechend nimmt es aus der Kalilauge der Glasspirale im Kalorimeter mehr Wasserdampf mit, als es im Blasenähler auf den Weg bekommen hat. Die Gewichtszunahme der Spirale wird entsprechend kleiner, die Bildungswärme wird zu groß gefunden.

Ein möglicher Fehler ist ferner: Der Umsatz des Gases in der Glasspirale beträgt nach v. WARTENBERG's Angaben nur etwa 70%. Eine gewisse Menge Sauerstofffluorid zieht also mit Wasserdampf beladen durch das obere Ende der Glasspirale ab. Wenn dieser Wasserdampf mit dem Sauerstofffluorid weiter reagiert, so entstehen Fluorwasserstoff und mit der Glaswand Siliciumtetrafluorid, das den Apparat verläßt, wiederum eine Gewichtsverminderung nach sich ziehend. Schließlich stecken bei der Ausrechnung der Werte in den benützten Grundzahlen, auch wenn man nur $\frac{1}{2}\%$ Fehler für die älteren thermochemischen Messungen annimmt (richtiger dürfte 1% sein), Fehlergrößen von ± 5 kcal, so daß der v. WARTENBERG'sche Endwert aus dieser Versuchsreihe selbst dann, wenn man alle die oben genannten experimentellen Fehlermöglichkeiten ausschließt, nicht mit -11 kcal ± 2 , sondern ± 5 anzunehmen ist.

Die dritte Meßreihe kann nach unserem Ermessen den zuverlässigsten Wert liefern. Allerdings muß dann die Auswertung anders

¹⁾ Nach unserer Berechnung unter Benutzung der v. WARTENBERG'schen experimentellen Daten genauer: $-11,0$ bzw. $-7,4$ bzw. $-14,6$ kcal.

geschehen als von v. WARTENBERG's Seite. In dieser Versuchsreihe ist 45 %ige Bromwasserstoffsäure, deren Konzentration sich bei dem Versuch praktisch nicht ändert, das Lösungsmittel; d. h., an Stelle der Lösungswärmen von (HBr), (HF) und Br_{fl.} in Wasser müssen diejenigen in der starken Säure in Rechnung gestellt werden. Von v. WARTENBERG ist jedoch nur die Lösungswärme des Br_{fl.} in diesem Sinn mit 1,5 kcal berücksichtigt worden. Wir haben die fehlenden zwei Wärmetönungen bestimmt, indem wir gewogene Mengen von HBr bzw. HF in die 45 %ige Säure einleiteten. Die Messungen wurden bei Zimmertemperatur bzw. 32° durchgeführt. Es ergaben sich folgende Werte (die in der 45 %igen Säure gelösten Stoffe sind mit dem Index (45) versehen worden):

$$(\text{HBr}) = \text{HBr}_{(45)} + 16,0 \quad (\text{Zwei Versuche ergaben } 15,91 \text{ bzw. } 16,05 \text{ kcal}),$$

$$(\text{HF}) = \text{HF}_{(45)} + 10,3 \quad (\text{Mittel aus } 10,1 \text{ und } 10,5 \text{ kcal})^1).$$

Sie sind also wesentlich kleiner als für reines Wasser (19,9 bzw. 11,6 kcal).

Nun lautet die Berechnung:

$$2\text{HF}_{(45)} + \text{H}_2\text{O}_{\text{fl.}} + 4\text{Br}_{(45)} = \text{OF}_2 + 4\text{HBr}_{(45)} - 134,2$$

$$4\text{Br}_{\text{fl.}} = 4\text{Br}_{(45)} + 6$$

$$4(\text{HBr}) = 4\text{Br}_{\text{fl.}} + 2\text{H}_2 - 34$$

$$4\text{HBr}_{(45)} = 4(\text{HBr}) - 64$$

$$\text{F}_2 + \text{H}_2 = 2\text{HF}_{(45)} + 2(64 + 10,3)$$

$$\frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2 = \text{H}_2\text{O}_{\text{fl.}} + 68,4$$

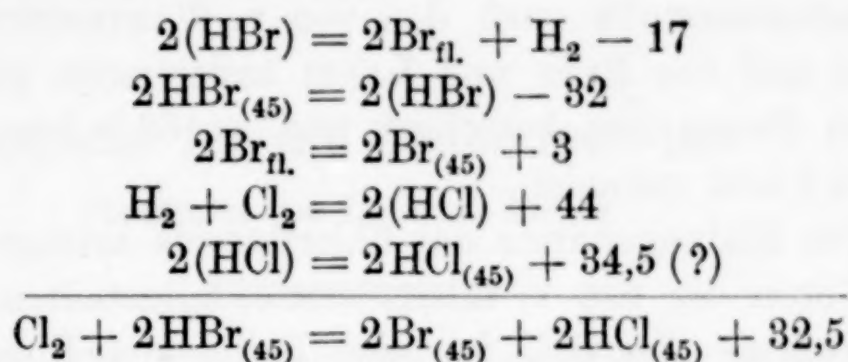
$$\text{F}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{OF}_2 - 9,2 \pm 2 \text{ kcal}$$

Der so gefundene Wert weicht von dem v. WARTENBERG'schen um 5,6 kcal ab und nähert sich dem unsrigen von $-4,6 \pm 2$. Bewertet man die letzte Zahl und die oben korrigierte gleichmäßig, so resultiert als Mittelwert -7 ± 2 kcal.

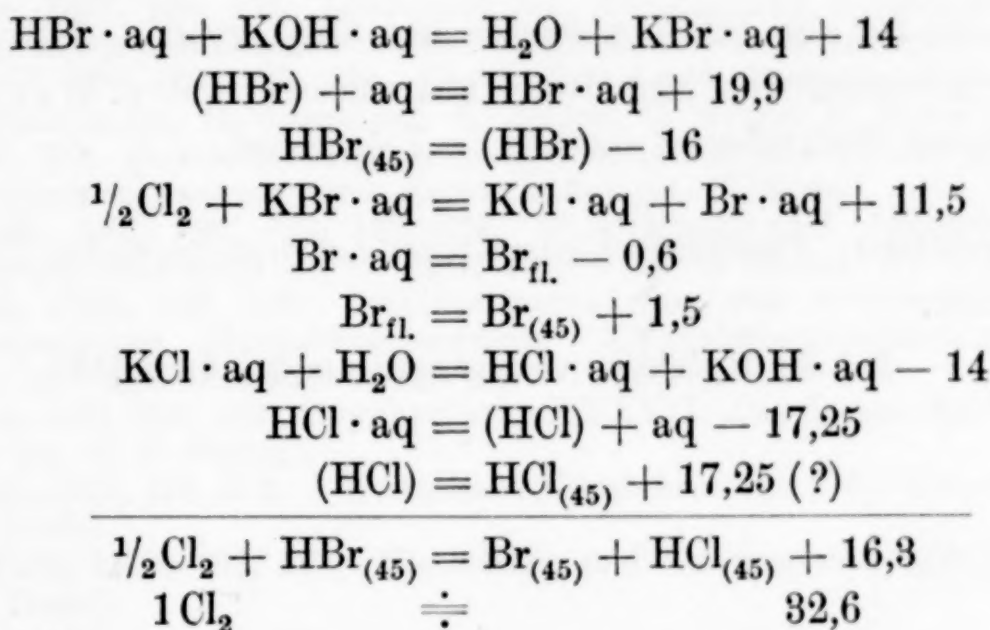
Der von v. WARTENBERG mit Cl₂ anstatt OF₂ durchgeführte Kontrollversuch ist in diesem Zusammenhang auch nicht beweis-

¹⁾ Bei der Bestimmung dieser Größe hielten wir uns an die von v. WARTENBERG benutzte Versuchsanordnung, vgl. Z. anorg. u. allg. Chem. 151 (1926), 322, also Durchleiten von trockenem H₂ durch wasserfreien HF bei 0°, Erwärmen des Gasgemisches auf 32° und Einleiten in 45 %ige Bromwasserstoffsäure bei 32°. Der Polymerisationsgrad $z = 1,38$ (nach v. WARTENBERG) entspricht 2,2 kcal/Mol; diese Zahl wurde zu der gemessenen Wärmetönung addiert. Es ergab sich so 10,1 bzw. 10,5 kcal Lösungswärme.

kräftig. Zur Berechnung der Wärmetönung dienen die folgenden von uns berichtigten Gleichungen:



oder



Man erhält auf verschiedenem Wege durchaus übereinstimmende Zahlen, im Mittel 32,6. Der von v. WARTENBERG experimentell gefundene Wert 24,7 weicht um 7,9 kcal davon ab. Dies ist nur so zu erklären, daß der in der letzten Gleichung jeder Reihe mit 17,25 kcal provisorisch eingesetzte Betrag für die Lösungswärme von 1(HCl) in 45%iger Bromwasserstoffsäure in Wirklichkeit etwa 4 kcal niedriger ist. Der Wert 17,25 bezieht sich auf die Auflösung von 1(HCl) in viel Wasser. Es ist nicht daran zu zweifeln, daß die Lösung in 45%iger Säure analog dem Verhalten von (HBr) und (HF) eine geringere Wärmemenge liefert.

Inwieweit die 2. Meßreihe von Herrn v. WARTENBERG, welcher die Umsetzung von OF_2 mit $\text{KJ} + \text{HF} \cdot \text{aq}$ zugrunde liegt, korrekturbedürftig ist, läßt sich ohne entsprechende Versuche nicht übersehen. Daß solche Korrekturen jedoch nötig sind, beweist eine Beobachtung von uns, daß die Auflösung von verdünnter HF in der Versuchslösung eine Wärmetönung von + 0,5 kcal zur Folge hat; ein Betrag, der den v. WARTENBERG'schen Endwert von 8 auf 7,5 kcal erniedrigen würde.

Zusammenfassung

1. Nach Richtigstellung einer Hilfsformel wird die Bildungswärme des Fluorwasserstoffs nach den von v. WARTENBERG und FITZNER einerseits und von RUFF und LAASS andererseits gegebenen experimentellen Daten neu berechnet und zu 63,8 bzw. 64,2, also im Mittel 64,0 kcal gefunden.

2. Die Bildungswärme des Chlorfluorids beträgt 27,4 kcal.

3. Gegen die von v. WARTENBERG mitgeteilten Zahlen für die Bildungswärme des OF_2 ist eine Reihe von Einwänden erhoben worden. Eine Nachprüfung der wichtigsten Meßreihe ergibt — 9,2 kcal für die Bildungswärme des OF_2 gegen — 14,8 kcal nach v. WARTENBERG. Der Mittelwert aus unserer und v. WARTENBERG's berichtigter Meßreihe ist danach -7 ± 2 kcal.

Breslau, Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. April 1931.

Register für die Bände 196—198

(Bearbeitet von I. Koppel, Berlin)

Autorenregister

- Abel, Gerhard, 1931, 197, 189. Molybdän(III)-ammine (m. A. Rosenheim u. R. Lewy).
- Adell, Birger, 1931, 196, 354. Löslichkeit und Aktivität des Silberbenzoats und des Silberacetats in konzentrierten Salzlösungen (m. E. Larsson).
- Agte, C., 1931, 196, 129; 197, 224. Physikalische und chemische Eigenschaften des Rheniums (m. H. Alterthum, K. Becker, G. Heyne, K. Moers).
- 1931, 198, 233. Reindarstellung hochschmelzender Carbide, Nitride und Boride und Beschreibung einiger ihrer Eigenschaften (m. K. Moers).
- Alterthum, H., 1931, 196, 129; 197, 224. Physikalische und chemische Eigenschaften des Rheniums (m. C. Agte, K. Becker, G. Heyne, K. Moers).
- Appel, Hans, 1931, 196, 193. Stabilitätsverhältnisse von Metallsalzkomplexen mit organischen Molekülkomponenten. Zinkhalogenidverbindungen mit Aminen und ihre Bildungswärmen (m. W. Hieber).
- Arbes, Anton, 1931, 196, 403. Oxydhydrate. XXXVII. Das System Bariumoxyd/Wasser (m. G. F. Hüttig).
- Ascher, Ernst, 1931, 196, 413. Physikalische Konstanten von SiF_4 , WF_6 und MoF_6 (m. O. Ruff).
- Askenasy, Paul, 1931, 196, 257. Herstellung und Untersuchung von Titanweiß (m. K. Heise).
- Baumbach, H. H. v., 1931, 198, 88. Natriumoxyd (m. E. Zintl).
- Becker, K., 1931, 196, 129; 197, 224. Physikalische und chemische Eigenschaften des Rheniums (m. C. Agte, H. Alterthum, G. Heyne, K. Moers).
- Benrath, A., 1931, 197, 113. Das reziproke Salzpaar $\text{MgSO}_4 + \text{K}_2(\text{NO}_3)_2 \rightleftharpoons \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + \text{K}_2\text{SO}_4$. III. (m. A. Sichelschmidt).
- Bhagwat, W. V., 1931, 197, 18. Zersetzung von Kobalt-Kaliumoxalat und Kobalt-Natrium-nitrit durch Licht (m. N. R. Dhar).
- 1931, 197, 383. Reaktionsordnung zwischen Halogenen und organischen Oxyssäuren oder ihren Salzen (m. N. R. Dhar).
- Bhattacharya, A. K., 1931, 196, 26. Einfluß der Lichtabsorption auf die Geschwindigkeit photochemischer Reaktionen (m. N. R. Dhar).
- Biltz, Wilhelm, 1931, 197, 313. Ammoniakgelatine (m. O. Rahlfs).
- 1931, 197, 422. Die Zusammensetzung vulkanischen Schwefels vom Papandajan (West-Java) (m. W. Geilmann).
- 1931, 198, 1. Zu Gustav Tammanns siebzigstem Geburtstag.
- 1931, 198, 168. Darstellung und Dichten einiger Phosphide und Arsenide (m. E. Heinerth).
- 1931, 198, 184. Molekular- und Atomvolumina. 31. Messungen von Tieftemperaturdichten einiger Elemente (m. A. Sapper).
- 1931, 198, 191. Molekular- und Atomvolumina. 32. Nullpunktsvolumina der Elemente (m. K. Meisel).
- Bobtelsky, M., 1931, 197, 147. Konzentrierte Elektrolytlösungen. Angreifbarkeit von Halogeniden mittels Chromsäure-Schwefelsäure in konzentrierten Elektrolytlösungen (m. R. Rosowskaja-Rossienskaja).
- 1931, 197, 161. Die Rolle des Wassers bei chemischen Prozessen in konzentrierten Elektrolytlösungen.
- Boehme, W., 1931, 197, 1. Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante einiger Gläser im Erweichungsintervall (m. G. Tammann).

- Bonthron, Karl J. A., 1931, 198, 141. Schmelzdiagramm des Systems Aluminiumoxyd-Chromoxyd-Magnesiumoxyd (m. R. Durrer).
- Bossányi, L., 1931, 198, 102. Neutralsalzwirkung der Ferri-Jodionenreaktion. II. Neutralsalzwirkung in konzentrierten Salzlösungen (m. A. v. Kiss).
- Bretschneider, Otto, 1931, 198, 116. Elektrolysen in Phosphatschmelzen. I. Elektrolytische Gewinnung von α - und β -Wolfram (m. H. Hartmann u. F. Ebert).
- Brintzinger, H., 1931, 196, 33. Bestimmung des Molekulargewichts aus dem Dialysenkoeffizienten (m. W. Brintzinger).
- 1931, 196, 44. Molekulardispers gelöste Kieselsäuren und Titansäuren (m. W. Brintzinger).
- 1931, 196, 50. Messungen mit Hilfe der Dialysenmethode. Enzymatischer Stärkeabbau und thermische Spaltung von Dextrin in Gegenwart von Säure (m. W. Brintzinger).
- 1931, 196, 55. Bestimmung des Aggregationsgrades von Isopolysäure-Ionen mit Hilfe des Dialysenkoeffizienten (m. W. Brintzinger).
- 1931, 196, 61. System: Elektrolyt-Wasser. Verteilung der Ionen eines Salzpaares bei der Diffusion durch eine Membran (m. W. Brintzinger).
- Brintzinger, W., 1931, 196, 33. Bestimmung des Molekulargewichts aus dem Dialysenkoeffizienten (m. H. Brintzinger).
- 1931, 196, 44. Molekulardispers gelöste Kieselsäuren und Titansäuren (m. H. Brintzinger).
- 1931, 196, 50. Messungen mit Hilfe der Dialysenmethode. Enzymatischer Stärkeabbau und thermische Spaltung von Dextrin in Gegenwart von Säure (m. H. Brintzinger).
- 1931, 196, 55. Bestimmung des Aggregationsgrades von Isopolysäure-Ionen mit Hilfe des Dialysenkoeffizienten (m. H. Brintzinger).
- 1931, 196, 61. System: Elektrolyt-Wasser. Verteilung der Ionen eines Salzpaares bei der Diffusion durch eine Membran (m. H. Brintzinger).
- Brünger, K., 1931, 196, 312. Nachweis von Germanium (m. W. Geilmann).
- Carius, C., 1931, 197, 254. Bildung von Ferrit während des Rostens von Eisen. (Bemerkungen zu der Arbeit: „Ferroferrite von A. Krause u. J. Tulecki.)
- Carlsohn, H., 1931, 197, 167. Reaktionsvermögen der festen Thiosulfate mit Jod (m. F. Werner).
- Chatterji, A. C., 1931, 196, 247. Adsorption von Ionen und Solen durch frisch hergestellte Niederschläge und ihr Einfluß auf die Bildung von Liesegangringen: II (m. S. C. Varma).
- Cocoşinschi, A. St., 1931, 197, 270. Autoxydation des Zinks.
- Čupr, V., 1931, 198, 310. Salzhydrolyse.
- 1931, 198, 363. Wasserstoffelektrode (m. O. Viktorin).
- Dhar, N. R., 1931, 196, 26. Einfluß der Lichtabsorption auf die Geschwindigkeit photochemischer Reaktionen (m. A. K. Bhattacharya).
- 1931, 197, 18. Zersetzung von Kobalt-Kalium-oxalat und Kobalt-Natriumnitrit durch Licht (m. W. V. Bhagwat).
- 1931, 197, 383. Reaktionsordnung zwischen Halogenen und organischen Oxyssäuren oder ihren Salzen (m. W. V. Bhagwat).
- Doktor, Etelka, 1931, 196, 89. Zerfall der unterbromigen Säure (m. F. Pollak).
- Durrer, Robert, 1931, 198, 141. Schmelzdiagramm des Systems Aluminiumoxyd-Chromoxyd-Magnesiumoxyd (m. K. J. A. Bonthron).
- Ebert, F., 1931, 196, 335. Schmelzdiagramme des Systems Zirkondioxyd-Berylliumoxyd (m. O. Ruff u. H. v. Wartenberg).
- Ebert, Fritz, 1931, 196, 395. Kristallstruktur einiger Fluoride der VIII. Gruppe des periodischen Systems.
- 1931, 198, 116. Elektrolysen in Phosphatschmelzen. I. Elektrolytische Gewinnung von α - und β -Wolfram (m. H. Hartmann u. O. Bretschneider).
- Fehér, István, 1931, 197, 129. Oxydhydrate und aktive Oxyde. XXXVIII. Zinkoxyd als Katalysator des Methanolzerfalles (m. G. F. Hüttig).
- 1931, 198, 206. Oxydhydrate und aktive Oxyde. XLI. Beziehungen zwischen der Vorgeschichte des Zinkoxydes und seinem katalytischen Wirkungsgrad bei dem Methanolzerfall (m. G. F. Hüttig u. O. Kostelitz).

- Fingas, Ernst, 1931, 197, 321. Wasserdampfzersetzung an Kohlenstoff mit aktivierenden Zusätzen (m. B. Neumann u. C. Kröger).
- Frey, Hermann, 1931, 196, 321. Reaktionen im festen Zustande bei höheren Temperaturen. VII. Reaktionen von Niobpentoxyd und Tantalpentoxyd mit Metalloxyden und Erdalkalicarbonaten (m. W. Jander).
- Fricke, R., 1931, 196, 120. Dielektrisches Verhalten disperser Systeme (m. L. Havestadt).
- Garping, E., 1931, 197, 399. Die Rolle der Ionen und kristallographischer Umwandlungen bei Reaktionen im festen Zustande (m. J. A. Hedvall, N. Lindekrantz, L. Nelson).
- Garre, B., 1931, 198, 297. Bleilegierungen (m. A. Müller).
- Geilmann, W., 1931, 196, 312. Nachweis von Germanium (m. K. Brünger).
- 1931, 197, 353. Analyse natürlich vorkommender Selenide. I. Bestimmung von Kupferselenit neben den Kupferseleniden (m. Fr. W. Wrigge).
- 1931, 197, 364. Analyse natürlich vorkommender Selenide. II. Aufbereitung der Kupferselenide.
- 1931, 197, 375. Selenide. I. Bildung der Kupferselenide durch Reduktion der Selenite in Lösung (m. Fr. W. Wrigge).
- 1931, 197, 422. Die Zusammensetzung vulkanischen Schwefels vom Papandajan (West-Java) (m. W. Biltz).
- Ginsberg, H., 1931, 196, 188. Titanfluorkalium K_2TiF_6 . II. (m. G. Holder).
- 1931, 198, 162. Kolorimetrie kleiner Titanmengen.
- Gupta, Sailes Chandra Sen, 1931, 198, 53. Neue Art komplexer Platinverbindungen. Drei- und fünfwertiges Platin (m. P. Ch. Rây).
- Gurr, W., 1931, 196, 374. Schmelzdiagramme höchstfeuerfester Oxyde. III. (m. H. v. Wartenberg).
- Gwosdewa, O. M., 1931, 196, 289. Gewinnung von wasserfreiem Aluminiumchlorid aus natürlichen aluminiumhaltigen Rohstoffen (m. Viet. I. Spitzin).
- Haebler, H., 1931, 196, 65. Bildungswärmen der Nitride. I. Mangannitrid und Chromnitrid (m. B. Neumann u. C. Kröger).
- Hanke, Ernst, 1931, 197, 395. Fluor und Ammoniak (m. O. Ruff).
- Hartmann, Hellmuth, 1931, 198, 116. Elektrolysen in Phosphatschmelzen. I. Elektrolytische Gewinnung von α - und β -Wolfram (m. F. Ebert u. O. Bretschneider).
- Havestadt, L., 1931, 196, 120. Dielektrisches Verhalten disperser Systeme (m. R. Fricke).
- Heckel, H., 1931, 198, 329. Schwermetallphosphide. I. Einwirkung von Hypophosphit auf Nickel- und Kobaltsalze (m. R. Scholder).
- Hedvall, J. Arvid, 1931, 197, 399. Die Rolle der Ionen und kristallographischer Umwandlungen bei Reaktionen im festen Zustande (m. E. Garping, N. Lindekrantz u. L. Nelson).
- Heinerth, Erich, 1931, 198, 168. Darstellung und Dichten einiger Phosphide und Arsenide (m. W. Biltz).
- Heise, Kurt, 1931, 196, 257. Herstellung und Untersuchung von Titanweiß (m. P. Askenasy).
- Herrlin, Adolf, 1931, 198, 69. Röntgenographische Untersuchungen von Orthotitanaten (m. S. Holgersson).
- Herrmann, Z., 1931, 196, 79. Struktur des Strontiumbromid-Hexahydrates.
- 1931, 197, 212. Strukturen der Strontiumjodid-, Calciumchlorid- und Calciumbromid-Hexahydrate.
- 1931, 197, 339. Strukturen der Bariumjodid- und Calciumjodid-Hexahydrate. Vollständige Struktur der Erdalkalihalogenuid-Hexahydrate: Typus $SrCl_2 \cdot 6H_2O$.
- 1931, 198, 204. Beziehungen der Schmelzpunktenergie zur absoluten Temperatur.
- Heyne, G., 1931, 196, 129; 197, 224. Physikalische und chemische Eigenschaften des Rheniums (m. C. Agte, H. Alterthum, K. Becker, K. Moers).

- Hieber, Walter, 1931, 196, 193. Stabilitätsverhältnisse von Metallsalzkomplexen mit organischen Molekülkomponenten. Zinkhalogenidverbindungen mit Aminen und ihre Bildungswärmen (m. H. Appel).
- Hirsch, P., 1931, 197, 182. Wahres Maß der Aggressivität natürlicher Wässer (m. J. Tillmans).
- Höltje, Robert, 1931, 197, 93. Einwirkung von Phosphorwasserstoff auf die Aluminium- und Berylliumhalogenide (m. F. Meyer).
- 1931, 198, 287. Jodometrische Bestimmung kleiner Mengen Zinn.
- Hoffmann, Josef, 1931, 196, 225. Amethyst- und Rauchquarzfärbungen.
- 1931, 197, 29. Chemische Ursachen der Radiumbestrahlungsfärbungen bei Silicat- und Quarzgläsern.
- Holder, G., 1931, 196, 188. Titanfluorkalium K_2TiF_6 . II. (m. H. Ginsberg).
- Holgersson, Sven, 1931, 198, 69. Röntgenographische Untersuchungen von Orthotitanaten (m. A. Herrlin).
- Hüttig, Gustav F., 1931, 196, 177. Oxydhydrate. XXXVI. System Eisen(II)-oxyd/Wasser und seine Übergänge zu dem System Eisen(III)-oxyd/Wasser (m. H. Möldner).
- 1931, 196, 403. Oxydhydrate. XXXVII. Das System Bariumoxyd/Wasser (m. A. Arbes).
- 1931, 197, 129. Oxydhydrate und aktive Oxyde. XXXVIII. Zinkoxyd als Katalysator des Methanolzerfalles (m. I. Fehér).
- 1931, 197, 257. Oxydhydrate und aktive Oxyde. XL. Das System Blei(II)-oxyd/Wasser (m. B. Steiner).
- 1931, 198, 206. Oxyhydrate und aktive Oxyde. XLI. Beziehungen zwischen der Vorgeschichte des Zinkoxydes und seinem katalytischen Wirkungsgrad bei dem Methanolzerfall (m. O. Kostelitz u. I. Fehér).
- 1931, 198, 219. Oxydhydrate und aktive Oxyde. XLII. Beziehungen zwischen der Vorgeschichte des Zinkoxydes und seinen Fähigkeiten als Adsorbens gegenüber organischen Farbstoffen (m. W. Neuschul).
- Jabłczyński, K., 1931, 197, 292. Vergiftung der Reaktionen in heterogenen Systemen (m. J. Maczkowska).
- Jänecke, Ernst, 1931, 196, 337. Neue graphische Darstellungen von Mehrstoffmischungen bei phasentheoretischen Untersuchungen.
- Jander, Wilhelm, 1931, 196, 321. Reaktionen im festen Zustande bei höheren Temperaturen. VII. Reaktionen von Niobpentoxyd und Tantalpentoxyd mit Metalloxyden und Erdalkalicarbonaten (m. H. Frey).
- Karaoglanov, Z., 1931, 196, 384. Mechanismus von Fällungsvorgängen. IV. Vorgänge, bei welchen Chlorverbindungen des Bleis entstehen (m. D. Tschawdarov).
- 1931, 198, 352. Mechanismus von Fällungsvorgängen. V. (m. B. Sagortschev).
- Kargin, V. A., 1931, 198, 79. Kinetik der Reaktionen zwischen Kolloiden. I. Bildung von Uran-Vanadin-Komplexen.
- Kirejew, Valentin, 1931, 197, 350. Dampfdruckbeziehung.
- Kiss, A. v., 1931, 198, 102. Neutralsalzwirkung der Ferri-Jodionenreaktion. II. Neutralsalzwirkung in konzentrierten Salzlösungen (m. I. Bossányi).
- Kleeman, R. D., 1931, 196, 284. Gleichung für ein vollkommenes Gas nach der Thermodynamik. Eigenschaften des Elektrons und Protons.
- Klemenc, Alfons, 1931, 198, 57. Salpetersäure. VII. Geschwindigkeit der Sauerstoffaufnahme in dem hochkonzentrierten System $HNO_3-NO_2-H_2O$ (m. J. Rupp).
- Klemm, Wilhelm, 1931, 198, 178. Ausdehnungskoeffizient des Galliums und das Produkt $\alpha \cdot T_g$ bei Elementen.
- Klös, Wilhelm, 1931, 196, 213. Kaolin (m. R. Schwarz).
- Koerner, O., 1931, 197, 307. Bindungswärmen der Kieselsäurehydrate (m. P. A. Thiessen).
- Kohn, Moritz, 1931, 197, 287. Einwirkung von Kaliumoxalat auf das Ferrocyanokupfer.
- 1931, 197, 289. Verhalten des Berlinerblaus zu neutralen Tartraten.
- Kostelitz, Oskar, 1931, 198, 206. Oxydhydrate und aktive Oxyde. XLI. Beziehungen zwischen der Vorgeschichte des Zinkoxydes und seinem katalytischen Wirkungsgrad bei dem Methanolzerfall (m. G. F. Hüttig u. I. Fehér).

- Krause, Alfons, 1931, 197, 301. Silberferrite. I. Silberferrite aus Ortho- und Meta-Ferrihydroxyd (m. K. Pilawski).
- Krauss, F., 1931, 197, 52. Chemie des Rheniums. II. Bestimmung des Rheniums als Thallium-per-rhenat (m. H. Steinfeld).
- Kröger, Carl, 1931, 196, 65. Bildungswärmen der Nitride. I. Mangannitrid und Chromnitrid (m. B. Neumann u. H. Haebler).
- 1931, 197, 321. Wasserdampfzersetzung an Kohlenstoff mit aktivierenden Zusätzen (m. B. Neumann u. E. Fingas).
- Kubelka, Paul, 1931, 197, 391. Hydrolyse des Silikofluoridions (m. V. Přistoupil).
- Larsson, Erik, 1931, 196, 354. Löslichkeit und Aktivität des Silberbenzoats und des Silberacetats in konzentrierten Salzlösungen (m. B. Adell).
- Lewy, Rita, 1931, 197, 189. Molybdän(III)-ammine (m. A. Rosenheim u. G. Abel).
- Liebold, Georg, 1931, 197, 225. Bipolare Leitung in festen Elektrolyten (m. C. Tubandt u. H. Reinhold).
- Lindekrantz, N., 1931, 197, 399. Die Rolle der Ionen und kristallographischer Umwandlungen bei Reaktionen im festen Zustande (m. J. A. Hedvall, E. Garping u. L. Nelson).
- Maczkowska, J., 1931, 197, 292. Vergiftung der Reaktionen in heterogenen Systemen (m. K. Jabłczyński).
- Meier, F. W., 1931, 196, 220. Kieselsäure und Silicate. I. Verhalten der Quarzkieselsäure zu kohlensauren Alkalien (m. L. Schuster).
- Meisel, Karl, 1931, 198, 191. Molekular- und Atomvolumina. 32. Nullpunktsvolumina der Elemente (m. W. Biltz).
- Menzel, Walter, 1931, 198, 39. Möglichkeit der Bildung höherer Sauerstofffluoride und die Eigenschaften des Sauerstoff-2-fluorids (m. O. Ruff).
- 1931, 198, 375. Thermochemie des Fluors: Bildungswärme des Fluorwasserstoffs, Chlorfluorids und Sauerstofffluorids (m. O. Ruff).
- Meyer, Fritz, 1931, 197, 93. Einwirkung von Phosphorwasserstoff auf die Aluminium- und Berylliumhalogenide (m. R. Höltje).
- Mickwitz, Alexander, 1931, 196, 113. Selenzellen als Kolorimeter. III.
- Möldner, Herbert, 1931, 196, 177. Oxydhydrate. XXXVI. System Eisen(II)oxyd/Wasser und seine Übergänge zu dem System Eisen(III)oxyd/Wasser (m. G. F. Hüttig).
- Moers, K., 1931, 196, 129; 197, 224. Physikalische und chemische Eigenschaften des Rheniums (m. C. Agte, H. Alterthum, K. Becker, G. Heyne).
- 1931, 198, 233. Reindarstellung hochschmelzender Carbide, Nitride und Boride und Beschreibung einiger ihrer Eigenschaften (m. C. Agte).
- Müller, A., 1931, 198, 297. Bleilegierungen (m. B. Garre).
- Nelson L., 1931, 197, 399. Die Rolle der Ionen und kristallographischer Umwandlungen bei Reaktionen im festen Zustande (m. J. A. Hedvall, E. Garping u. N. Lindekrantz).
- Neuburger, M. C., 1931, 197, 219, 428. Präzisionsmessung der Gitterkonstante von Niob.
- Neumann, Bernhard, 1931, 196, 65. Bildungswärmen der Nitride. I. Mangannitrid und Chromnitrid (m. C. Kröger u. H. Haebler).
- 1931, 197, 321. Wasserdampfzersetzung an Kohlenstoff mit aktivierenden Zusätzen (m. C. Kröger u. E. Fingas).
- Neuschul, Walter, 1931, 198, 219. Oxydhydrate und aktive Oxyde. XLII. Beziehungen zwischen der Vorgeschichte des Zinkoxyds und seinen Fähigkeiten als Adsorbens gegenüber organischen Farbstoffen (m. G. F. Hüttig).
- Pape, A., 1931, 197, 90. Scheinbare Volumänderungen des Rizinusöls und des Bakuer-Schmieröls bei tiefen Temperaturen und erhöhten Drucken, verursacht durch Anwachsen der Viskosität und dadurch bedingte Verstopfung enger Röhren (m. G. Tammann).
- Paulssen-v. Beck, H., 1931, 196, 85. Komplexe Bromderivate des 5-wertigen Wolframs.
- Pilawski, K., 1931, 197, 301. Silberferrite. I. Silberferrite aus Ortho- und Meta-Ferrihydroxyd (m. A. Krause).
- Pollak, Friedrich, 1931, 196, 89. Zerfall der unterbromigen Säure (m. E. Doktor).

- Prandtl, Wilhelm, 1931, 198, 157. Trennung der seltenen Erden durch basische Fällung. IX. Darstellung von reinem Erbiumoxyd.
- Pristoupil, V., 1931, 197, 391. Hydrolyse des Silikofluoridions (m. P. Kubelka).
- Prytz, Milda, 1931, 197, 103, 320. Hydrolysemessungen in Lösungen von Berylliumhalogeniden.
- Rahlfs, Otto, 1931, 197, 313. Ammoniakgelatine (m. W. Biltz).
- Raibmann, Basia, 1931, 196, 160. Innerkomplexe Brenzcatechinate vierwertiger Elemente (m. A. Rosenheim u. G. Schendel).
- Rây, Prafulla Chandra, 1931, 198, 53. Neue Art komplexer Platinverbindungen. Drei- und fünfwertiges Platin. III. (m. S. Ch. S. Gupta).
- Reinhold, H., 1931, 197, 225. Bipolare Leitung in festen Elektrolyten (m. C. Tubandt u. G. Liebold).
- Rosenheim, Arthur, 1931, 196, 160. Innerkomplexe Brenzcatechinate vierwertiger Elemente (m. B. Raibmann u. G. Schendel).
- 1931, 197, 189. Molybdän(III)-ammine (m. G. Abel u. R. Lewy).
- Rosowskaja-Rossienskaja, R., 1931, 197, 147. Konzentrierte Elektrolytlösungen. Angreifbarkeit von Halogeniden mittels Chromsäure-Schwefelsäure in konzentrierten Elektrolytlösungen (m. M. Bobtelsky).
- Royen, Paul, 1931, 196, 1. Einfluß elektrischer Entladungen im Siemensrohr auf Schwefeldampf (m. R. Schwarz).
- 1931, 196, 11. Existenz des Hyzons (m. R. Schwarz).
- Ruff, Otto, 1931, 196, 335. Schmelzdiagramme des Systems Zirkondioxyd-Berylliumoxyd (m. F. Ebert u. H. v. Wartenberg).
- 1931, 196, 413. Physikalische Konstanten von SiF_4 , WF_6 und MoF_6 (m. E. Ascher).
- 1931, 196, 421. Bildungswärme des Stickstoff-3-fluorids (m. H. Wallauer).
- 1931, 197, 273. Stickstoff-3-fluorid.
- 1931, 197, 395. Fluor und Ammoniak (m. E. Hanke).
- 1931, 198, 32. Stickstofffluoride und ihre Bildungsbedingungen (m. L. Staub).
- 1931, 198, 39. Möglichkeit der Bildung höherer Sauerstofffluoride und die Eigenschaften des Sauerstoff-2-fluorids (m. W. Menzel).
- 1931, 198, 375. Thermochemie des Fluors: Bildungswärme des Fluorwasserstoffs, Chlorfluorids und Sauerstofffluorids (m. W. Menzel).
- Rupp, Johann, 1931, 198, 57. Salpetersäure. VII. Geschwindigkeit der Sauerstoffaufnahme in dem hochkonzentrierten System $\text{HNO}_3\text{--NO}_2\text{--H}_2\text{O}$ (m. A. Klemenc).
- Ruppelt, A., 1931, 197, 65. Entmischung lückenloser Mischkristallreihen (m. G. Tammann).
- Sagortschev, B., 1931, 198, 352. Mechanismus von Fällungsvorgängen. V. (m. Z. Karaoglanov).
- Sapper, Adolf, 1931, 198, 184. Molekular- und Atomvolumina. 31. Messungen von Tieftemperaturdichten einiger Elemente (m. W. Biltz).
- Schendel, Gerhard, 1931, 196, 160. Innerkomplexe Brenzcatechinate vierwertiger Elemente (m. A. Rosenheim u. B. Raibmann).
- Scholder, R., 1931, 197, 57. Thermische Zersetzung des Silbersubfluorids (m. K. Traulsen).
- 1931, 198, 329. Schwermetallphosphide. I. Einwirkung von Hypophosphit auf Nickel- und Kobaltsalze (m. H. Heckel).
- Schuster, Ludwig, 1931, 196, 220. Kieselsäure und Silikate. I. Verhalten der Quarzkieselsäure zu kohlensauren Alkalien (m. F. W. Meier).
- Schwarz, Robert, 1931, 196, 1. Einfluß elektrischer Entladungen im Siemensrohr auf Schwefeldampf (m. P. Royen).
- 1931, 196, 11. Existenz des Hyzons (m. P. Royen).
- 1931, 196, 213. Kaolin (m. W. Klös).
- Sichelschmidt, A., 1931, 197, 113. Das reziproke Salzpaar $\text{MgSO}_4 + \text{K}_2(\text{NO}_3)_2 \rightleftharpoons \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + \text{K}_2\text{SO}_4$. III. (m. A. Benrath).
- Spitzin, Victor L., 1931, 196, 289. Gewinnung von wasserfreiem Aluminiumchlorid aus natürlichen aluminiumhaltigen Rohstoffen (m. O. M. Gwosdewa).
- 1931, 198, 276. Leitvermögen geschmolzener Natriumwolframate (m. Al. Tscherepneff).

- Staub, Lisbeth, 1931, 198, 32. Stickstofffluoride und ihre Bildungsbedingungen (m. O. Ruff).
- Steiner, Béla, 1931, 197, 257. Oxydhydrate und aktive Oxyde. XL. Das System Blei(II)oxyd/Wasser (m. G. F. Hüttig).
- Steinfeld, H., 1931, 197, 52. Chemie des Rheniums. II. Bestimmung des Rheniums als Thallium-perrhenat (m. F. Krauss).
- Tammann, G., 1931, 197, 1. Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante einiger Gläser im Erweichungsintervall (m. W. Boehme).
- 1931, 197, 65. Entmischung lückenloser Mischkristallreihen (m. A. Ruppelt).
- 1931, 197, 90. Scheinbare Volumänderungen des Rizinusöls und des Bakuer-Schmieröls bei tiefen Temperaturen und erhöhten Drucken, verursacht durch Anwachsen der Viskosität und dadurch bedingte Verstopfung enger Röhren (m. A. Pape).
- Thiessen, P. A., 1931, 197, 307. Bindungswärmen der Kieselhydrate (m. O. Koerner).
- Tillmans, J., 1931, 197, 182. Wahres Maß der Aggressivität natürlicher Wässer (m. P. Hirsch).
- Traulsen, K., 1931, 197, 57. Thermische Zersetzung des Silbersubfluorids (m. R. Scholder).
- Tschawdarov, D., 1931, 196, 384. Mechanismus von Fällungsvorgängen. IV. Vorgänge, bei welchen Chlorverbindungen des Bleis entstehen (m. Z. Karaoglanov).
- Tscherepneff, Al., 1931, 198, 276. Leitvermögen geschmolzener Natriumwolframate (m. V. Spitzin).
- Tubandt, C., 1931, 197, 225. Bipolare Leitung in festen Elektrolyten (m. H. Reinhold u. G. Liebold).
- Varma, S. C., 1931, 196, 247. Adsorption von Ionen und Solen durch frisch hergestellte Niederschläge und ihr Einfluß auf die Bildung von Liesegangringen: II. (m. A. C. Chatterji).
- Viktorin, O., 1931, 198, 363. Wasserstoffelektrode (m. V. Čupr).
- Wagner, Otto Heinrich, 1931, 196, 364. Wasserfreie Kupferhalogen-carbonyle.
- Wallauer, Hans, 1931, 196, 421. Bildungswärme des Stickstoff-3-fluorids (m. O. Ruff).
- Wartenberg, H. v., 1931, 196, 335. Schmelzdiagramme des Systems Zirkondioxyd-Berylliumoxyd (m. O. Ruff u. F. Ebert).
- 1931, 196, 374. Schmelzdiagramme höchstfeuerfester Oxyde. III. (m. W. Gurr).
- Werner, F., 1931, 197, 167. Reaktionsvermögen des festen Thiosulfate mit Jod (m. H. Carlsohn).
- Wrigge, Fr. W., 1931, 197, 353. Analyse natürlich vorkommender Selenide. I. Bestimmung von Kupferselenit neben den Kupferseleniden (m. W. Geilmann).
- 1931, 197, 369. Analyse natürlich vorkommender Selenide. III. Bestimmung von Silberselenit neben Silberselenid.
- 1931, 197, 375. Selenide. I. Bildung der Kupferselenide durch Reduktion der Selenite in Lösung (m. W. Geilmann).
- Zintl, E., 1931, 198, 88. Natriumoxyd (m. H. H. v. Baumbach).

Register der Laboratorien

- Aachen**, Technische Hochschule, Anorganisches und elektrochemisches Laboratorium, 1931, 197, 113. A. Benrath, A. Sichel Schmidt: Das reziproke Salzpaar $\text{MgSO}_4 + \text{K}_2(\text{NO}_3)_2 \rightleftharpoons \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + \text{K}_2\text{SO}_4$. III.
- Allahabad (Indien)**, University of Allahabad, Chemical Laboratory, 1931, 196, 26. A. K. Bhattacharya, N. R. Dhar: Einfluß der Lichtabsorption auf die Geschwindigkeit photochemischer Reaktionen.
- — — 1931, 197, 18. W. V. Bhagwat, N. R. Dhar: Zersetzung von Kobalt-Kalium-oxalat und Kobalt-Natrium-nitrit durch Licht.
- — — 1931, 197, 383. W. V. Bhagwat, N. R. Dhar: Reaktionsordnung zwischen Halogenen und organischen Oxyssäuren oder ihren Salzen.
- Aussig (Elbe)**, Verein für chemische und metallurgische Produktion, Anorganisch-wissenschaftliches Zentrallaboratorium, 1931, 197, 391. P. Kubelka, V. Přistoupil: Hydrolyse des Silikofluoridions.
- Berlin**, Osram-Konzern, Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung m. b. H., 1931, 196, 129; 197, 224. C. Agte, H. Alterthum, K. Becker, G. Heyne, K. Moers: Physikalische und chemische Eigenschaften des Rheniums.
- — — 1931, 198, 233. C. Agte, K. Moers: Reindarstellung hochschmelzender Carbide, Nitride und Boride und Beschreibung einiger ihrer Eigenschaften.
- Berlin**, Technische Hochschule, Eisenhüttenmännisches Institut, 1931, 198, 141. K. J. A. Bonthron, R. Durrer: Schmelzdiagramm des Systems Aluminiumoxyd-Chromoxyd-Magnesiumoxyd.
- Berlin N.**, Wissenschaftlich-Chemisches Laboratorium, 1931, 196, 160. A. Rosenheim, B. Raibmann, G. Schendel: Innerkomplexe Brenzcatechinate vierwertiger Elemente.
- — — 1931, 197, 189. A. Rosenheim, G. Abel, R. Lewy: Molybdän(III)-ammine.
- Braunschweig**, Technische Hochschule, Chemisches Institut, 1931, 197, 52. F. Krauss, H. Steinfeld: Chemie des Rheniums. II. Bestimmung des Rheniums als Thallium-per-rhenat.
- Breslau**, Technische Hochschule, Anorganisch-chemisches Institut, 1931, 196, 335. O. Ruff, F. Ebert, H. v. Wartenberg: Schmelzdiagramme des Systems Zirkondioxyd-Berylliumoxyd.
- — — 1931, 196, 395. F. Ebert: Kristallstruktur einiger Fluoride der VIII. Gruppe des periodischen Systems.
- — — 1931, 196, 413. O. Ruff, E. Ascher: Physikalische Konstanten von SiF_4 , WF_6 und MoF_6 .
- — — 1931, 196, 421. O. Ruff, H. Wallauer: Bildungswärme des Stickstoff-3-fluorids.
- — — 1931, 197, 273. O. Ruff: Stickstoff-3-fluorid.
- — — 1931, 197, 395. O. Ruff, E. Hanke: Fluor und Ammoniak.
- — — 1931, 198, 32. O. Ruff, L. Staub: Stickstofffluoride und ihre Bildungsbedingungen.
- — — 1931, 198, 39. O. Ruff, W. Menzel: Möglichkeit der Bildung höherer Sauerstofffluoride und die Eigenschaften des Sauerstoff-2-fluorids.
- — — 1931, 198, 116. H. Hartmann, F. Ebert, O. Bretschneider: Elektrolysen in Phosphatschmelzen. I. Elektrolytische Gewinnung von α - und β -Wolfram.
- — — 1931, 198, 375. O. Ruff, W. Menzel: Thermochemie des Fluors: Bildungswärme des Fluorwasserstoffs, Chlorfluorids und Sauerstofffluorids.

- Breslau, Technische Hochschule, Institut für Chemische Technologie, 1931, 196, 65. B. Neumann, C. Kröger, H. Haebler: Bildungswärmen der Nitride. I. Mangannitrid und Chromnitrid.
- — — 1931, 197, 321. B. Neumann, C. Kröger, E. Fingas: Wasserdampfzersetzung an Kohlenstoff mit aktivierenden Zusätzen.
- Brünn, Masaryk-Universität, Institut für anorganische Chemie, 1931, 198, 310. V. Čupr: Salzhydrolyse.
- — — 1931, 198, 363. V. Čupr, O. Viktorin: Wasserstoffelektrode.
- Calcutta (Indien), University College of Science and Technology, 1931, 198, 53. P. Ch. Rây, S. Ch. S. Gupta: Neue Art komplexer Platinverbindungen. Drei- und fünfwertiges Platin.
- Cernăuți, Universität, Anorganisch-Chemisches Laboratorium, 1931, 197, 270. Cocosinșchi, Al. St.: Autoxydation des Zinks.
- Danzig-Langfuhr, Technische Hochschule, Anorganisch-chemisches Institut, 1931, 196, 335. O. Ruff, F. Ebert, H. v. Wartenberg: Schmelzdiagramme des Systems Zirkondioxyd-Berylliumoxyd.
- — — 1931, 196, 374. H. v. Wartenberg, W. Gurr: Schmelzdiagramme höchstfeuertester Oxyde. III.
- Danzig-Langfuhr, Technische Hochschule, Festigkeitslaboratorium, 1931, 198, 297. B. Garre, A. Müller: Bleilegierungen.
- Dorpat-Tartu, Livländische Gemeinnützige und Ökonomische Sozietät, Institut für wissenschaftliche Heimatforschung, 1931, 196, 113. A. Mickwitz: Selenzellen als Kolorimeter. III.
- Dortmund, Vereinigte Stahlwerke A.-G., Forschungsinstitut, 1931, 197, 254. C. Carius: Bildung von Ferrit während des Rostens von Eisen. (Bemerkungen zu der Arbeit: „Ferroferrite“ von A. Krause u. J. Tulecki).
- Dresden, Technische Hochschule, Anorganisch-chemisches Laboratorium, 1931, 196, 85. H. Paulssen-v. Beck: Komplexe Bromderivate des 5-wertigen Wolframs.
- Erlangen, Universität, Chemisches Laboratorium, 1931, 197, 57. R. Scholder, K. Traulsen: Thermische Zersetzung des Silbersubfluorids.
- — — 1931, 198, 329. R. Scholder, H. Heckel: Schwermetallphosphide. I. Einwirkung von Hypophosphit auf Nickel- und Kobaltsalze.
- Frankfurt (Main), Universität, Chemisches Institut, Anorganische Abteilung, 1931, 196, 1. R. Schwarz, P. Royen: Einfluß elektrischer Entladungen im Siemensrohr auf Schwefeldampf.
- — — 1931, 196, 11. R. Schwarz, P. Royen: Existenz des Hyzons.
- — — 1931, 196, 213. R. Schwarz, W. Klös: Kaolin.
- Frankfurt (Main), Universität, Institut für Nahrungsmittel-Chemie, 1931, 197, 182. J. Tillmans, P. Hirsch: Wahres Maß der Aggressivität natürlicher Wässer.
- Freiberg ((Sachsen), Bergakademie, Chemisches Laboratorium, 1931, 197, 93. R. Höltje, F. Meyer: Einwirkung von Phosphorwasserstoff auf die Aluminium- und Berylliumhalogenide.
- — — 1931, 198, 287. R. Höltje: Jodometrische Bestimmung kleiner Mengen Zinn.
- Freiburg i. Br., Universität, Chemisches Laboratorium, Anorganische Abteilung, 1931, 198, 88. E. Zintl, H. H. v. Baumbach: Natriumoxyd.
- Göteborg, Chalmers Technisches Institut, Chemisches Laboratorium, III. 1931, 197, 399. J. A. Hedvall, E. Garping, L. Lindekrantz, L. Nelson: Die Rolle der Ionen und kristallographischer Umwandlungen bei Reaktionen im festen Zustande.
- Göttingen, Universität, 1931, 197, 313. W. Biltz, O. Rahlfs: Ammoniakgelatine.
- — — 1931, 197, 422. W. Geilmann, W. Biltz: Die Zusammensetzung vulkanischen Schwefels vom Papandajan (West-Java).
- — — 1931, 198, 1. W. Biltz: Zu Gustav Tammanns siebzigstem Geburtstag.
- — — 1931, 198, 168. E. Heinerth, W. Biltz: Darstellung und Dichten einiger Phosphide und Arsenide.

- Göttingen, Universität, 1931, 198, 184. A. Sapper, W. Biltz: Molekular- und Atomvolumina. 31. Messungen von Tieftemperaturdichten einiger Elemente.
 — — — 1931, 198, 191. W. Biltz, K. Meisel: Molekular- und Atomvolumina. 32. Nullpunktsvolumina der Elemente.
- Göttingen, Universität, Institut für anorganische Chemie, 1931, 197, 307. P. A. Thiessen, O. Koerner: Bindungswärmen der Kieselhydrate.
- Göttingen, Universität, Institut für physikalische Chemie, 1931, 197, 1. G. Tammann, W. Boehme: Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante einiger Gläser im Erweichungsintervall.
 — — — 1931, 197, 65. G. Tammann, A. Ruppelt: Entmischung lückenloser Mischkristallreihen.
 — — — 1931, 197, 90. G. Tammann, A. Pape: Scheinbare Volumänderungen des Rizinusöls und des Bakuer Schmieröls bei tiefen Temperaturen und erhöhten Drucken, verursacht durch Anwachsen der Viskosität und dadurch bedingte Verstopfung enger Röhren.
- Greifswald, Universität, Chemisches Institut, Anorganische Abteilung, 1931, 196, 120. R. Fricke, L. Havestadt: Dielektrisches Verhalten disperser Systeme.
- Halle, Universität, Chemisches Institut, Physikalisch-chemisches Laboratorium, 1931, 197, 225. C. Tubandt, H. Reinhold, G. Liebold: Bipolare Leitung in festen Elektrolyten.
- Hannover, Technische Hochschule, Institut für anorganische Chemie, 1931, 196, 312. W. Geilmann, K. Brünger: Nachweis von Germanium.
 — — — 1931, 197, 313. W. Biltz, O. Rahlfs: Ammoniakgelatine.
 — — — 1931, 197, 353. W. Geilmann, Fr. W. Wrigge: Analyse natürlich vorkommender Selenide. I. Bestimmung von Kupferselenit neben den Kupferseleniden.
 — — — 1931, 197, 364. W. Geilmann: Analyse natürlich vorkommender Selenide. II. Aufbereitung der Kupferselenide.
 — — — 1931, 197, 369. Fr. W. Wrigge: Analyse natürlich vorkommender Selenide. III. Bestimmung von Silberselenit neben Silberselenid.
 — — — 1931, 197, 375. W. Geilmann, Fr. W. Wrigge: Selenide. I. Bildung der Kupferselenide durch Reduktion der Selenite in Lösung.
 — — — 1931, 197, 422. W. Geilmann, W. Biltz: Die Zusammensetzung vulkanischen Schwefels vom Papandajan (West-Java).
 — — — 1931, 198, 1. W. Biltz: Zu Gustav Tammanns siebzigstem Geburtstag.
 — — — 1931, 198, 168. E. Heinerth, W. Biltz: Darstellung und Dichten einiger Phosphide und Arsenide.
 — — — 1931, 198, 178. W. Klemm: Ausdehnungskoeffizient des Galliums und das Produkt $\alpha \cdot T$ bei Elementen.
 — — — 1931, 198, 184. A. Sapper, W. Biltz: Molekular- und Atomvolumina. 31. Messungen von Tieftemperaturdichten einiger Elemente.
 — — — 1931, 198, 191. W. Biltz, K. Meisel: Molekular- und Atomvolumina. 32. Nullpunktsvolumina der Elemente.
- Heidelberg, 1931, 196, 337. E. Jänecke: Neue graphische Darstellungen von Mehrstoffmischungen bei phasentheoretischen Untersuchungen.
- Heidelberg, Universität, Chemisches Institut, 1931, 196, 193. W. Hieber, H. Appel: Stabilitätsverhältnisse von Metallsalzkomplexen mit organischen Molekülkomponenten. Zinkhalogenidverbindungen mit Aminen und ihre Bildungswärmen.
- Jena, Universität, Chemisches Laboratorium, Anorganische Abteilung, 1931, 196, 33. H. Brintzinger, W. Brintzinger: Bestimmung des Molekulargewichts aus dem Dialysenkoeffizienten.
 — — — 1931, 196, 44. H. Brintzinger, W. Brintzinger: Molekulardispers gelöste Kieselsäuren und Titansäuren.
 — — — 1931, 196, 50. H. Brintzinger, W. Brintzinger: Messungen mit Hilfe der Dialysenmethode. Enzymatischer Stärkeabbau und thermische Spaltung von Dextrin in Gegenwart von Säure.
 — — — 1931, 196, 55. H. Brintzinger, W. Brintzinger: Bestimmung des Aggregationsgrades von Isopolysäure-Ionen mit Hilfe des Dialysenkoeffizienten.

- Jena**, Universität, Chemisches Laboratorium, Anorganische Abteilung, 1931, 196, 61. H. Brintzinger, W. Brintzinger: System Elektrolyt-Wasser. Verteilung der Ionen eines Salzpaares bei der Diffusion durch eine Membran.
- Jerusalem**, Hebräische Universität, Institut für anorganische Chemie, 1931, 197, 147. M. Bobtelsky, R. Rosowskaja-Rossienskaja: Konzentrierte Elektrolytlösungen. Angreifbarkeit von Halogeniden mittels Chromsäure-Schwefelsäure in konzentrierten Elektrolytlösungen.
- — — 1931, 197, 161. M. Bobtelsky: Die Rolle des Wassers bei chemischen Prozessen in konzentrierten Elektrolytlösungen.
- Karlsruhe**, Technische Hochschule, Institut für chemische Technik, 1931, 196, 257. P. Askenasy, K. Heise: Herstellung und Untersuchung von Titanweiß.
- Lautawerk**, 1931, 196, 188. H. Ginsberg, G. Holder: Titanfluorkalium K_2TiF_6 . II.
- — — 1931, 198, 162. H. Ginsberg: Kolorimetrie kleiner Titanmengen.
- Leipzig**, Universität, Chemisches Laboratorium, 1931, 197, 167. H. Carlsohn, F. Werner: Reaktionsvermögen der festen Thiosulfate mit Jod.
- Lucknow**, University, Physical Chemistry Laboratory, 1931, 196, 247. A. C. Chatterji, S. C. Varma: Adsorption von Ionen und Solen durch frisch hergestellte Niederschläge und ihr Einfluß auf die Bildung von Liesegangringen. II.
- Lund**, Universität, Chemisches Institut, Anorganische Abteilung, 1931, 196, 354. E. Larsson, B. Adell: Löslichkeit und Aktivität des Silberbenzoats und des Silberacetats in konzentrierten Salzlösungen.
- Lund**, Universität, Geologisch-mineralogisches Institut, 1931, 198, 69. S. Holgersson, A. Herrlin: Röntgenographische Untersuchungen von Orthotitanaten.
- Moskau**, Institut für Nichteisenmetalle, Laboratorium für seltene Elemente, 1931, 196, 289. Viet. I. Spitzin, O. M. Gwosdewa: Gewinnung von wasserfreiem Aluminiumchlorid aus natürlichen aluminiumhaltigen Rohstoffen.
- Moskau**, Karpow-Institut für Chemie, 1931, 197, 350. V. Kirejew: Dampfdruckbeziehung.
- Moskau**, Karpow-Institut für Chemie, Kolloidchemisches Laboratorium, 1931, 198, 79. V. A. Kargin: Kinetik der Reaktionen zwischen Kolloiden. I. Bildung von Uran-Vanadin-Komplexen.
- Moskau**, I. Staatliche Universität, Chemisches Forschungsinstitut, Abteilung für anorganische Chemie, 1931, 198, 276. V. Spitzin, Al. Tscherepneff: Leitvermögen geschmolzener Natriumwolframate.
- Mülheim-Ruhr**, Kaiser-Wilhelm-Institut für Kohlenforschung, 1931, 196, 364. O. H. Wagner: Wasserfreie Kupferhalogenocarbonyle.
- München**, Bayrische Akademie der Wissenschaften, Chemisches Laboratorium, Anorganische Abteilung, 1931, 198, 157. W. Prandtl: Trennung der seltenen Erden durch basische Fällung. IX. Darstellung von reinem Erbiumoxyd.
- München**, Technische Hochschule, Chemisch-technisches Laboratorium, 1931, 196, 220. F. W. Meier, L. Schuster: Kieselsäure und Silicate. I. Verhalten der Quarzkieselsäure zu kohlensauen Alkalien.
- Münster i. W.**, Universität, Chemisches Institut, 1931, 196, 120. R. Fricke, L. Havestadt: Dielektrisches Verhalten disperser Systeme.
- Oslo**, Universität, Chemisches Laboratorium, 1931, 197, 103, 320. M. Prytz: Hydrolysemessungen in Lösungen von Berylliumhalogeniden.
- Posen**, Universität, Institut für Pflanzenphysiologie und Agrikulturchemie und Institut für anorganische Chemie, 1931, 197, 301. A. Krause, K. Pilawski: Silberferrite. I. Silberferrite aus Ortho- und Meta-Ferrihydroxyd.

- Prag**, Deutsche Technische Hochschule, Institut für anorganische und analytische Chemie, 1931, 196, 177. G. F. Hüttig, H. Möldner: Oxydhydrate. XXXVI. System Eisen(II)-oxyd/Wasser und seine Übergänge zu dem System Eisen(III)-oxyd/Wasser.
- — — 1931, 196, 403. G. F. Hüttig, A. Arbes: Oxydhydrate. XXXVII. Das System Bariumoxyd/Wasser.
- — — 1931, 197, 129. G. F. Hüttig, I. Fehér: Oxydhydrate und aktive Oxyde. XXXVIII. Zinkoxyd als Katalysator des Methanolzerfalles.
- — — 1931, 197, 257. G. F. Hüttig, B. Steiner: Oxydhydrate und aktive Oxyde. XL. Das System Blei(II)-oxyd/Wasser.
- — — 1931, 198, 206. G. F. Hüttig, O. Kostelitz, I. Fehér: Oxydhydrate und aktive Oxyde. XLI. Beziehungen zwischen der Vorgeschichte des Zinkoxydes und seinem katalytischen Wirkungsgrad bei dem Methanolzerfall.
- — — 1931, 198, 219. G. F. Hüttig, W. Neuschul: Oxydhydrate und aktive Oxyde. XLII. Beziehungen zwischen der Vorgeschichte des Zinkoxydes und seinen Fähigkeiten als Adsorbens gegenüber organischen Farbstoffen.
- Prag**, Deutsche Technische Hochschule, Institut für anorganische und analytische Chemie, Röntgenabteilung, 1931, 196, 79. Z. Herrmann: Struktur des Strontiumbromid-Hexahydrats.
- — — 1931, 197, 212. Z. Herrmann: Strukturen der Strontiumjodid-, Calciumchlorid- und Calciumbromid-Hexahydrate.
- — — 1931, 197, 339. Z. Herrmann: Strukturen der Bariumjodid- und Calciumjodidhexahydrate. Vollständige Struktur der Erdalkalihalogenuhexahydrate: Typus $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.
- — — 1931, 198, 204. Z. Herrmann: Beziehungen der Schmelzpunktenergie zur absoluten Temperatur.
- Schenectady, N. Y., U.S.A.**, 1931, 196, 284. R. D. Kleeman: Gleichung für ein vollkommenes Gas nach der Thermodynamik. Eigenschaften des Elektrons und Protons.
- Sofia (Bulgarien)**, Universität, 1931, 196, 384. Z. Karaoglanov, D. Tschawdarov: Mechanismus von Fällungsvorgängen. IV. Vorgänge, bei welchen Chlorverbindungen des Bleis entstehen.
- — — 1931, 198, 352. Z. Karaoglanov, B. Sagortschev: Mechanismus von Fällungsvorgängen. V.
- Szeged (Ungarn)**, Universität, Chemisches Institut, 1931, 198, 102. A. v. Kiss, I. Bossányi: Neutralsalzwirkung der Ferri-Jodionenreaktion. II. Neutralsalzwirkung in konzentrierten Salzlösungen.
- Warschau**, Universität, Institut für anorganische Chemie, 1931, 197, 292. K. Jabłczyński, J. Maczkowska: Vergiftung der Reaktionen in heterogenen Systemen.
- Wien**, 1931, 197, 219, 428. M. C. Neuburger: Präzisionsmessung der Gitterkonstante von Niob.
- Wien**, Handelsakademie, Chemisches Laboratorium, 1931, 197, 287. M. Kohn: Einwirkung von Kaliumoxalat auf das Ferrocyanokupfer.
- — — 1931, 197, 289. M. Kohn: Verhalten des Berlinerblaus zu neutralen Tartraten.
- Wien**, Radiumforschungsinstitut, 1931, 196, 225. J. Hoffmann: Amethyst- und Rauchquarzfärbungen.
- — — 1931, 197, 29. J. Hoffmann: Chemische Ursachen der Radiumbestrahlungsfärbungen bei Silikat- und Quarzgläsern.
- Wien**, Universität, I. Chemisches Laboratorium, 1931, 196, 89. F. Pollak, E. Doktor: Zerfall der unterbromigen Säure.
- Wien**, Universität, I. Chemisches Laboratorium, Anorganische Abteilung, 1931, 198, 57. A. Klemenc, J. Rupp: Salpetersäure. VII. Geschwindigkeit der Sauerstoffaufnahme in dem hochkonzentrierten System: $\text{HNO}_3\text{--NO}_2\text{--H}_2\text{O}$.
- Würzburg**, Universität, Chemisches Institut, 1931, 196, 321. W. Jander, H. Frey: Reaktionen im festen-Zustande bei höheren Temperaturen. VII. Reaktionen von Niobpentoxyd und Tantalpentoxyd mit Metalloxyden und Erdalkalicarbonaten.

Sachregister

A.

- Abbau, isobarer, v. Bariumoxyd-Hydraten.** G. F. Hüttig, A. Arbes, 196, 403.
 — v. Bleioxyd-Hydrat. G. F. Hüttig, B. Steiner, 197, 257.
 — v. Eisenoxyd-Hydraten. G. F. Hüttig, H. Möldner, 196, 177.
Absorption s. auch Lichtabsorption.
Adsorption v. Ionen und Solen an Niederschlägen; Einfl. a. Liesegangringe.
 A. C. Chatterji, S. C. Varma, 196, 247.
 — v. org. Farbstoffen an Zinkoxyd u. andere Oxyde, Einfl. d. Vorgeschichte.
 G. F. Hüttig, W. Neuschul, 198, 219.
 — v. Wasserstoffatomen a. Glas. R. Schwarz, P. Royen, 196, 11.
Äthylen, Bldg. a. Methan u. Kohle. B. Neumann, C. Kröger, E. Fingas, 197, 321.
Äthylendiamin, Verd.-wärme; Komplexverb. m. Zinkhalogeniden; Bldgs.-
u. Lsgs.-wärme, Konst. W. Hieber, H. Appel, 196, 193.
Aggressivität natürlicher Wässer. J. Tillmans, P. Hirsch, 197, 182.
Aktivierung v. Kohle durch Metalloxyde u. dgl. b. d. Zersetzung v. H_2O .
 B. Neumann, C. Kröger, E. Fingas, 197, 321.
Aktivität v. Silberacetat u. -benzoat i. konz. Salzlsgg. E. Larsson, B. Adell,
 196, 354.
Aktivitätskoeffizient v. Silberacetat u. -benzoat i. konz. Salzlsgg. E. Larsson,
 B. Adell, 196, 354.
Aluminium-3-bromid, Hydrolyse d. Lsg. V. Čupr, 198, 310.
Aluminium-3-bromid-1-Phosphor-3-bromid, Darst., Smp., Dampfdruck.
 R. Höltje, F. Meyer, 197, 93.
Aluminium-3-chlorat, Hydrolyse d. Lsg. V. Čupr, 198, 310.
Aluminium-3-per-chlorat, Hydrolyse d. Lsg. V. Čupr, 198, 310.
Aluminium-3-chlorid, Darst. aus natürl. Al_2O_3 -haltigen Rohstoffen (Bauxit, Tone)
durch Einwirkg. v. Cl_2 od. HCl (mit od. ohne Zusatz v. Kohle). V. J. Spitzin,
 O. M. Gwosdewa 196,, 289.
 — Einfl. a. d. Rk.-mechanismus d. Fe^{III} -J'-Rk. Á. v. Kiss, I. Bossányi,
 198, 102.
 — Hydrolyse d. Lsg. V. Čupr, 198, 310.
Aluminium-3-chlorid-1-Phosphor-3-hydrid, Darst., Smp., Dampfdruck.
 R. Höltje, F. Meyer, 197, 93.
Aluminium-3-hydroxyd, Dielektrizitätskonst. v. Solen u. Gelen. R. Fricke,
 L. Havestadt, 196, 120.
Aluminium-3-jodid-1-Phosphor-3-hydrid, Darst., Smp., Dampfdruck.
 R. Höltje, F. Meyer, 197, 93.
Aluminium-3-nitrat, Einfl. a. d. Rk.-mechanismus d. Fe^{III} -J'-Rk. Á. v. Kiss,
 I. Bossányi, 198, 102.
 — Hydrolyse d. Lsg. V. Čupr, 198, 310.
2-Aluminium-3-oxyd, Katalysator d. Zerfalls v. Wasserdampf an Kohle.
 B. Neumann, C. Kröger, E. Fingas, 197, 321.
 — Schmelzflächen s. tern. Gemische m. Chromoxyd u. Magnesiumoxyd.
 K. J. A. Bonthron, R. Durrer, 198, 141.
 — Überführung i. $AlCl_3$ durch Cl_2 od. HCl (auch i. Ggw. v. Fe_2O_3 od. SiO_2).
 V. J. Spitzin, O. M. Gwosdewa, 196, 289.
Aluminiumoxyd-Hydrat, Adsorbens f. org. Farbstoffe, Einfl. d. Alterns.
 G. F. Hüttig, W. Neuschul, 198, 219.
Aluminiumsilicat (Kaolin, $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$), Verh. b. Erhitzen, Entwässe-
rung, Zerfall, Ausdehnung. R. Schwarz, W. Klös, 196, 213.

- Aluminiumsilicat (Mullit $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), Bldg. a. Kaolin. R. Schwarz, W. Klös, 196, 213.
- Aluminiumsilicat (Ton), Chlorierung m. Cl_2 od. HCl ohne od. mit C-Zusatz unter Bldg. v. AlCl_3 u. SiCl_4 . V. J. Spitzin, O. M. Gwosdewa, 196, 289.
- 2-Aluminium-3-sulfat, Hydrolyse d. Lsg. V. Čupr, 198, 310..
- Alterung v. Aluminiumoxyd-Hydrat; Einfl. a. d. Adsorptionsverm. f. org. Farbstoffe. G. F. Hüttig, W. Neuschul, 198, 219.
- v. Kieselsäure- u. Titansäurelsgg. H. u. W. Brintzinger, 196, 44.
- Ameisensäure, Einw. a. Rheniumlsgg. G. Heyne, K. Moers, 196, 129.
- Amethyst, Ursache d. Färbung; Verh. b. Erhitzen u. Bestrahlung, Analyse, Fluorescenz. J. Hoffmann, 196, 225.
- Amminfluorid, NH_2F , Bldg. b. Elektrolyse v. NH_4HF_2 ; Eigensch. O. Ruff, L. Staub, 198, 32.
- Ammoniak, Einw. a. Fluor unter Bldg. v. Stickstofffluoriden. O. Ruff, E. Hanke, 197, 395.
- Lsgs.-verm. f. Kupferselenit u. Kupferselenide. W. Geilmann, Fr. W. Wrigge, 197, 353.
- Ammoniak, flüssiges. Einw. a. Gelatine; Quellung. W. Biltz, O. Rahlfs, 197, 313.
- Ammoniakgelatine. Darst., Dampfdruck. W. Biltz, O. Rahlfs, 197, 313.
- Ammonium-1-Hydro-2-fluorid. Elektrolyse unter Bldg. v. Stickstofffluoriden. O. Ruff, L. Staub, 198, 32.
- Ammoniummolybdat. Dialysenkoeff. u. Mol.-Geww. d. *Isopoly*-Molybdat-ionen s. sauren Lsgg. H. u. W. Brintzinger, 196, 55.
- Ammoniumthiosulfat. Darst., Rk. m. Jod. H. Carlsohn, F. Werner, 197, 167.
- Analyse. Aufbereitung d. Kupferselenide; Trenng. v. Cu_2Se u. CuSe . W. Geilmann, 197, 364.
- Best. v. Bromsäure, *Hypo*-Bromigsäure, Brom nebeneinander. F. Pollak, E. Doktor, 196, 89.
- Best. v. Rhenium als Thallium-*per*-rhenat. F. Kraus, H. Steinfeld, 197, 52.
- Colorimetrie v. Titan. H. Ginsberg, 198, 162.
- Nachweis v. Germanium durch Emissionsspektrum. W. Geilmann, K. Brünger, 196, 312.
- Nachw. v. Rhenium durch Emissionsspektrum, durch chem. u. Mikrorck. G. Heyne, K. Moers, 196, 129.
- v. Schwefel aus Vulkanen. W. Geilmann, W. Biltz, 197, 422.
- Trenng. d. Kupferselenits v. d. Kupferseleniden. W. Geilmann, Fr. W. Wrigge, 197, 353.
- Trenng. v. Silberselenit u. Silberselenid (Kupferselenid). Fr. W. Wrigge, 197, 369.
- Anilin. Komplexverbb. m. Zinkhalogeniden; Bldgs.-wärme, Konst. W. Hieber, H. Appel, 196, 193.
- Antimon. Legg., tern. m. Blei u. Cadmium; Schmelzdiagramm, Vergütbarkeit, Härte. B. Garre, A. Müller, 198, 297.
- 2-Antimon-3-oxyd. Einfl. a. d. Nachw. v. Ge. W. Geilmann, K. Brünger, 196, 312.
- Apparat z. Best. d. Deckfähigkeit u. Weiße v. TiO_2 u. anderen Weißpigmenten. P. Askenasy, K. Heise, 196, 257.
- z. Best. v. Dialysenkoeffizienten. H. u. W. Brintzinger, 196, 33.
- z. Best. d. Dichte v. NF_3 . O. Ruff, 197, 273.
- z. Best. d. Dielektrizitätskonst. v. Gläsern. G. Tammann, W. Boehme, 197, 1.
- z. Best. d. Leitverm. v. Wolframatschmelzen. V. Spitzin, Al. Tscherepneff, 198, 276.
- z. Best. d. Sauerstoffaufnahme durch NO_2 - HNO_3 -lsgg. A. Klemenc, J. Rupp, 198, 57.
- Colorimeter m. Selenzelle. A. Mickwitz, 196, 113.
- z. Darst. v. Natriumoxyd. E. Zintl, H. H. v. Baumbach, 198, 88.
- Eiscolorimeter z. Best. v. Lösungs- u. Verdampfungswärmen. W. Hieber, H. Appel, 196, 193.

- Apparat z. Herst. v. Wasserdampf in konstantem Strom.** B. Neumann, C. Kröger, E. Fingas, 197, 321.
- **Hydrochinhydron- u. Chinochinhydronelektrode.** V. Čupr, 198, 310.
- **z. Reinigung v. Stickstoff-3-fluorid.** O. Ruff, 197, 273.
- **Röhrenvoltmeter.** V. Čupr, O. Viktorin, 198, 363.
- **z. Trenng. d. Germaniums als GeCl_4 v. anderen Elementen.** W. Geilmann, K. Brünger, 196, 312.
- **z. Unters. d. Einflusses v. elektr. Entladungen auf Schwefeldampf.** R. Schwarz, P. Royen, 196, 1.
- **z. Unters. d. Einfl. elektr. Entladungen auf Wasserstoff.** R. Schwarz, P. Royen, 196, 11.
- **z. Unters. d. Katalyse d. Methanolzerfalls.** G. F. Hüttig, I. Fehér, 197, 129.
- **Verbrennungsbombe z. Best. d. Bldgs.-wärme v. Stickstoff-3-fluorid.** O. Ruff, H. Wallauer, 196, 421.
- **Wasserstoffelektrode.** V. Čupr, O. Viktorin, 198, 363.
- **z. Zers. v. Wasserdampf an Kohle.** B. Neumann, C. Kröger, E. Fingas, 197, 321.
- Argon. Einfl. a. d. katalyt. Zerfall v. Methanol durch ZnO .** G. F. Hüttig, I. Fehér, 197, 129.
- **Verh. i. elektr. Entladung.** R. Schwarz, P. Royen, 196, 11.
- 2-Arsen-3-oxyd. Einfl. a. d. Nachw. v. Ge.** W. Geilmann, K. Brünger, 196, 312.
- **Giftwrkg. a. d. Auflösungs-geschw. v. CaCO_3 , Mg, Zn i. HCl .** K. Jabłczyński, J. Maczkowska, 197, 292.
- Atomraum v. Elementen b. abs. Nullpunkt.** A. Sapper, W. Biltz, 198, 184.
- **d. Elemente b. abs. Nullpunkt.** W. Biltz, K. Meisel, 198, 191.
- Ausdehnung, thermische, v. Kaolin.** R. Schwarz, W. Klös, 196, 213.
- **v. Rhenium.** K. Becker, 196, 129.
- Ausdehnungskoeffizient v. Gallium.** W. Klemm, 198, 178.
- Ausscheidungshärtung v. Blei-Cadmium-Antimonlegg.** B. Garre, A. Müller, 198, 297.
- Autoxydation v. Zink.** Al. St. Cocișinschi, 197, 270.

B.

- Bariumbromid.** Leitverm., el., u. Elektrolyse i. festen Zustand. C. Tubandt, H. Reinhold, G. Liebold, 197, 225.
- Bariumcarbonat.** Rkk. m. Tantal- u. Nioboxyd i. festem Zustand; Erhitzungs-linien d. Gemische; Bldg. v. Salzen. W. Jander, H. Frey, 196, 321.
- Bariumchlorid.** Fällg. m. H_2SO_4 ; Chlorgeh. d. Ndschlgs. Z. Karaoglanov, B. Sagortschev, 198, 352.
- **Leitverm., el., u. Elektrolyse i. festem Zustand.** C. Tubandt, H. Reinhold, G. Liebold, 197, 225.
- Bariumfluorid.** Leitverm., el., u. Elektrolyse i. festem Zustand. C. Tubandt, H. Reinhold, G. Liebold, 197, 225.
- Barium-2-hydroxyd.** Isobarer Abbau, Röntgenogramm. G. F. Hüttig, A. Arbes, 196, 403.
- Barium-2-hydroxyd-1-Hydrat.** Isobarer Abbau, Röntgenogramm. G. F. Hüttig, A. Arbes, 196, 403.
- Barium-2-hydroxyd-3-Hydrat.** Existenz? G. F. Hüttig, A. Arbes, 196, 403.
- Barium-2-hydroxyd-8-Hydrat.** Isobarer Abbau, Röntgenogramm. G. F. Hüttig, A. Arbes, 196, 403.
- Bariumjodid-6-Hydrat.** Kristallstruktur. Z. Herrmann, 197, 339.
- Barium-2-meta-niobat.** Bldg. a. d. Kompp. W. Jander, H. Frey, 196, 321.
- 4-Barium-1-oxo-2-ortho-niobat.** Bldg. a. d. Kompp. W. Jander, H. Frey, 196, 321.
- Bariumnitrat.** Lösl. u. Aktivität v. Silberbenzoat i. s. Lsgg. E. Larsson, B. Adell, 196, 354.
- Barium-1-oxyd.** Rkk. m. festen Halogeniden v. Ag, Pb, Tl. J. A. Hedvall, E. Garping, N. Lindekrantz, L. Nelson, 197, 399.

- Barium-1-oxyd.** Rkk. m. Tantal- u. Nioboxyd i. festen Zustand; Erhitzungs-
linien d. Gemische. Bldg. v. Salzen. W. Jander, H. Frey, 196, 321.
— Röntgenogramm, Hydrate u. deren Entwässerung. G. F. Hüttig,
A. Arbes, 196, 403.
- Bariumoxyd-Hydrate.** Isobarer Abbau, Röntgenogramm. G. F. Hüttig,
A. Arbes, 196, 403.
— s. auch Barium-2-hydroxyd-Hydrate.
- 4-Barium-1-oxyl-2-ortho-tantalat.** Bldg. a. d. Kompp. W. Jander, H. Frey
196, 321.
- 2-Barium-1-pyro-tantalat.** Bldg. a. d. Kompp. W. Jander, H. Frey, 196, 321.
- Bariumthiosulfat-1-Hydrat.** Darst., Rk. d. Hydrats u. d. Entwässerungsprodd.
m. Jod. H. Carlsohn, F. Werner, 197, 167.
- Bauxit.** Überführung i. AlCl_3 durch HCl . V. J. Spitzin, O. M. Gwosdewa,
196, 289.
- Berlinerblau.** s. 7-Eisen-18-cyanid.
- Beryllium-2-bromid.** Hydrolyse s. Lsgg. M. Prytz, 197, 103.
— Hydrolyse d. Lsg. V. Čupr, 198, 310.
- Berylliumchlorat.** Hydrolyse d. Lsg. V. Čupr, 198, 310.
- Beryllium-per-chlorat.** Hydrolyse d. Lsg. V. Čupr, 198, 310.
- Berylliumchlorid.** Hydrolyse d. Lsg. V. Čupr, 198, 310.
- Berylliumhalogenide.** Verh. geg. PH_3 . R. Hölzje, F. Meyer, 197, 93.
- Beryllium-2-hydroxyd.** Löslichkeitsprod. M. Prytz, 197, 103.
- Beryllium-2-jodid.** Hydrolyse s. Lsgg. M. Prytz, 197, 103.
- Berylliumnitrat.** Hydrolyse d. Lsg. V. Čupr, 198, 310.
- Berylliumoxyd.** Schmelzdiagramm d. Gemische m. Zirkonoxyd. O. Ruff,
F. Ebert, H. v. Wartenberg, 196, 335.
- Berylliumsulfat.** Hydrolyse d. Lsg. V. Čupr, 198, 310.
- 3-Beryllium-1-oxyl-2-meta-zirkonat.** Nichtexistenz. O. Ruff, F. Ebert, H. v.
Wartenberg, 196, 335.
- Bildungswärme** s. Wärmetönung d. Bldg.
- Blei.** Legg., bin., m. Zinn; Mechan. Eigensch. B. Garre, A. Müller, 198, 297.
— Legg., tern., m. Cadmium u. Antimon; Zustandsdiagramm; Vergüt-
barkeit unter versch. Bedingungen; Härte. B. Garre, A. Müller, 198, 297.
— Sprödigkeit. B. Garre, A. Müller, 198, 297.
- Bleiacetat.** Fällung durch Cl' . Z. Karaoglanov, D. Tschawdarov, 196, 384.
- Blei-2-bromid.** Fällg. m. $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$; Br-geh. d. Ndschlgs. Z. Karaoglanov,
B. Sagortschev, 198, 352.
— Leitverm., el., u. Elektrolyse i. festen Zustand. C. Tubandt, H. Reinhold,
G. Liebold, 197, 225.
— Mischkristst. m. Bleichlorid. Z. Karaoglanov, D. Tschawdarov, 196, 384.
- Blei-2-chlorid.** Bldg. b. Fällg. v. Pb'' mit Cl' ; Mischkrist. m. PbBr_2 u. PbJ_2 .
Z. Karaoglanov, D. Tschawdarov, 196, 384.
— Fällg. m. H_2SO_4 od. $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$; Cl-geh. d. Ndschlgs. Z. Karaoglanov,
B. Sagortschev, 198, 352.
— Leitverm., el., u. Elektrolyse i. festen Zustand. C. Tubandt, H. Rein-
hold, G. Liebold, 197, 225.
— Rk. m. festem BaO . J. A. Hedvall, E. Garping, N. Lindekrantz, L. Nelson,
197, 399.
- Blei-1-chlorid-1-acetat.** Z. Karaoglanov, D. Tschawdarov, 196, 384.
- Blei-1-chlorid-1-hydroxyd.** Bldgs.-weisen, Rkk., Lösl. Z. Karaoglanow, D.
Tschawdarov, 196, 384.
- Bleichromat.** Adsorptionsverm. f. CrO_4'' -ionen u. PbCrO_4 -sol. A. C. Chatterji,
S. C. Varma, 196, 247.
- Bleihalogenide.** Rkk. m. festen Erdalkalihalogeniden. J. A. Hedvall,
E. Garping, N. Lindekrantz, L. Nelson, 197, 399.
- Blei-2-jodid.** Leitverm., el., u. Elektrolyse i. festen Zustand. C. Tubandt,
H. Reinhold, G. Liebold, 197, 225.
— Mischkrist. m. Bleichlorid. Z. Karaoglanov, D. Tschawdarov, 196, 384.
- Blei-1-oxyd (gelb).** Bldg. a. Hydrat, Röntgenogramm. G. F. Hüttig, B. Steiner,
197, 257.

- Blei-1-oxyd (rot).** Bldg. a. Hydrat, Röntgenogramm. G. F. Hüttig, B. Steiner, 197, 257.
- Blei-1-oxyd-0,5-Hydrat.** Isobarer Abbau, Röntgenogramm. G. F. Hüttig, B. Steiner, 197, 257.
- Bordeauxrot.** Adsorption an Zinkoxyd u. andere Oxyde. G. F. Hüttig, W. Neuschul, 198, 219.
- Boride** v. Zirkon, Hafnium, Vanadin, Titan; Darst. nach Aufwachsverf., Leitverm., el., Smpp. K. Moers, 198, 233.
- Brenzkatechin.** Komplexverbb. m. vierwert. Elementen. A. Rosenheim, B. Raibmann, G. Schendel, 196, 160.
- Brom.** D. b. tiefen Tempp. A. Sapper, W. Biltz, 198, 184.
- Einw. a. Silbersalze unter Bldg. v. HBrO ; Best. neben HBrO_3 u. HBrO . F. Pollak, E. Doktor, 196, 89.
- Rk.-geschw. u. Rk.-ordnung m. Oxysäuren. W. V. Bhagwat, N. R. Dhar, 197, 383.
- Bromid.** Rk.-geschw. d. Oxydation durch H_2CrO_4 - H_2SO_4 -lsgg. M. Bobtelsky, R. Rosowskaja-Rossienskaja, 197, 147.
- Bromigsäure.** Hypothet. Zwischenprod. b. Zerfall v. *Hypo*-Bromigsäure. F. Pollak, E. Doktor, 196, 89.
- Hypo-Bromigsäure.** Darst.; Rk.-Kinetik d. Zerfalls i. Dunkeln nach $5\text{HBrO} \rightarrow \text{HBrO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Br}_2$; Best. neben Br u. HBrO_3 . F. Pollak, E. Doktor, 196, 89.
- Bromion.** Rk.-geschw. d. Oxydation zu Br durch CrO_3 - H_2SO_4 . M. Bobtelsky, R. Rosowskaja-Rossienskaja, 197, 147.
- Bromsäure.** Rk.-Kinetik d. Bldg. a. HBrO ; Best. neb. Br u. HBrO . F. Pollak, E. Doktor, 196, 89.
- Bromwasserstoff.** Rk.-geschw. d. Oxydation m. H_2CrO_4 . M. Bobtelsky, R. Rosowskaja-Rossienskaja, 197, 147.
- Brucin.** Dielektrizitätskonst. G. Tammann, W. Boehme, 197, 1.

C.

- Cadmium.** Legg., tern., m. Blei u. Antimon; Schmelzdiagramm, Vergütbarkeit, Härte. B. Garre, A. Müller, 198, 297.
- Cadmiumsulfat.** Hydrolyse d. Lsg. V. Čupr, 198, 310.
- Caesium-per-rhenat.** Anwdg. z. mikrochem. Nachweis v. Rhenium. G. Heyne, K. Moers, 196, 129.
- Cäsiumthiosulfat-2-Hydrat.** Darst., Rk. d. Hydrats u. d. Entwässerungsprodd. m. Jod. H. Carlsohn, F. Werner, 197, 167.
- Calcium.** D. b. tiefen Tempp. A. Sapper, W. Biltz, 198, 184.
- Calciumbromid-6-Hydrat.** Kristallstruktur, D. Z. Herrmann, 197, 212.
- Calciumcarbonat.** Lösl. i. CO_2 -lsgg.; Auflsg. u. Ausfällung. J. Tillmans, P. Hirsch, 197, 182.
- Lsgs.-geschw. i. HCl ; Giftwrkg. v. KCN , As_2O_3 . K. Jabłczynski, J. Maczkowska, 197, 292.
- Rkk. m. Tantal- u. Nioboxyd i. festem Zustand; Erhitzungslinien d. Gemische. W. Jander, H. Frey, 196, 321.
- Calciumchlorid.** Fällg. m. Oxalat. Z. Karaoglanov, B. Sagortschev, 198, 352.
- Calciumchlorid-6-Hydrat.** Kristallstruktur, D. Z. Herrmann, 197, 212.
- Calciumjodid-6-Hydrat.** Kristallstruktur. Z. Herrmann, 197, 339.
- 5-Calcium-2-oxo-2-ortho-niobat.** Bldg. a. d. Kompp. W. Jander, H. Frey, 196, 321.
- 2-Calcium-1-pyro-niobat.** Bldg. a. d. Kompp. W. Jander, H. Frey, 196, 321.
- Calciumnitrat.** Einfl. a. d. Rk.-mechanismus d. Fe^{3+} - J^{2+} -rk. A. v. Kiss, I. Bossányi, 198, 102.
- Calcium-1-oxyd.** Rkk. m. festem Nickelchlorid u. anderen Halogeniden. J. A. Hedvall, E. Garping, N. Lindekrantz, L. Nelson, 197, 399.
- Rkk. in Tantal- u. Nioboxyd i. festem Zustand; Erhitzungslinien d. Gemische; Bldg. v. Salzen. W. Jander, H. Frey, 196, 321.

- 4-Calcium-1-oxy-2-ortho-tantalat.** Bldg. a. d. Kompp. W. Jander, H. Frey, 196, 321.
- 2-Calcium-1-pyro-tantalat.** Bldg. a. d. Kompp. W. Jander, H. Frey, 196, 321.
- Calciumthiosulfat-6-Hydrat.** Darst., Rk. d. Hydrats u. d. Entwässerungsprodd. m. Jod. H. Carlsohn, F. Werner, 197, 167.
- Calorimeter.** Anwdg. d. Eiscalorimeters z. Best. v. Verdampfungs- u. Lsgs.-wärmen. W. Hieber, H. Appel, 196, 193.
- Carbide v. Titan, Zirkon, Hafnium, Tantal, Niob;** Darst. nach Sinterverf. C. Agte, K. Moers, 198, 233.
- v. Zirkon, Hafnium, Titan, Tantal, Vanadin, Silicium; Darst. nach Aufwachsverf.; Leitverm., el. K. Moers, 198, 233.
- Carbonyl v. Kupfer-1-halogeniden;** Bldg. aus Cu_2X_2 im festen Zustand u. CO unter Druck. O. H. Wagner, 196, 364.
- Cellophan.** Anwdg. als Dialysenmembran. H. u. W. Brintzinger, 196, 33.
- Cellulose.** Quellung i. Ammoniak. W. Biltz, O. Rahlfs, 197, 313.
- Cer-2-oxyd.** Schmelzdiagramm d. Gemische m. Zirkonoxyd. H. v. Wartenberg, W. Gurr, 196, 374.
- Chinhydronelektrode.** V. Čupr, 198, 310.
- Chlor.** D. b. tiefen Tempp. A. Sapper, W. Biltz, 198, 184.
- Einw. a. Al_2O_3 u. Al_2O_3 -halt. Rohstoffe (Bauxit, Ton) z. Darst. v. AlCl_3 . V. J. Spitzin, O. M. Gwosdewa, 196, 289.
- Einw. a. Natriumoxyd unter Bldg. v. NaCl u. Na_2O_2 . E. Zintl, H. H. v. Baumbach, 198, 88.
- Chlorfluorid.** Bldgs.-wärme. O. Ruff, W. Menzel, 198, 375.
- Chlorion.** Rk.-geschw. d. Oxydation zu Cl durch Chromsäure-Schwefelsäure. M. Bobtelsky, R. Rosowskaja-Rossienskaja, 197, 147.
- Chlorwasserstoff.** Einw. a. Al_2O_3 u. Al_2O_3 -halt. Rohstoffe (Bauxit, Ton) z. Darst. v. AlCl_3 . V. J. Spitzin, O. M. Gwosdewa, 196, 289.
- Chlorwasserstoffsäure.** Lsgs.-verm. f. Kupferselenit u. Kupferselenide. W. Geilmann, Fr. W. Wrigge, 197, 353.
- Chrom.** Darst. v. phyrophorem Metall; Verh. geg. Stickstoff; Bldgs.-wärme d. Nitrids. B. Neumann, C. Kröger, H. Haebler, 196, 65.
- Chromamine (Cr^{III}).** 5-Äthylamin-1-Chloro-Chrom-2-chlorid. A. Rosenheim, G. Abel, R. Lewy, 197, 189.
- 2(5-Äthylamin-1-Chloro-Chrom)-thiosulfat. A. Rosenheim, G. Abel, R. Lewy, 197, 189.
- 4-Methylamin-2-Chloro-Chrom-1-chlorid-0,5-Hydrat. A. Rosenheim, G. Abel, R. Lewy, 197, 189.
- Chromat v. Ammonium;** Fällg. m. PbCl_2 od. PbBr_2 ; Halogengeh. d. Ndschlgs. Z. Karaoglanov, B. Sagortschev, 198, 352.
- Chromationen.** Adsorption an Bleichromat. A. C. Chatterji, S. C. Varma, 196, 247.
- 4-Chrom-1-Magnesium-7-oxyd.** Schmelzfläche i. Syst. Al_2O_3 - Cr_2O_3 - MgO . K. J. A. Bonthron, R. Durrer, 198, 141.
- Chromnitrid.** Bldgs.-wärme. B. Neumann, C. Kröger, H. Haebler, 196, 65.
- 2-Chrom-3-oxyd.** Katalysator d. Zerfalls v. Wasserdampf an Kohle. B. Neumann, C. Kröger, E. Fingas, 197, 321.
- Schmelzflächen s. tern. Gemische m. Al_2O_3 u. MgO . K. J. A. Bonthron, R. Durrer, 198, 141.
- Chromsäure.** Rk.-geschw. m. Citronensäure i. Licht. A. K. Bhattacharya, N. R. Dhar, 196, 26.
- Rk.-geschw. d. Oxydation v. Bromiden u. Chloriden. M. Bobtelsky, R. Rosowskaja-Rossienskaja, 197, 147.
- Citronensäure.** Rk.-geschw. m. Chromsäure i. Licht. A. K. Bhattacharya, N. R. Dhar, 196, 26.
- Colorimeter m. Selenzelle;** Anwdg. z. Mess. d. Lichtabsorption v. Kolloidlsgg. A. Mickwitz, 196, 113.
- Colorimetrie v. Titan.** H. Ginsberg, 198, 162.

D.

- Dampfdruck** v. Bariumoxyd-Hydraten. G. F. Hüttig, A. Arbes, 196, 403.
 — v. Bleioxyd-Hydrat. G. F. Hüttig, B. Steiner, 197, 257.
 — v. Eisen-2-hydroxyd, u. 2-Eisen-3-oxyd-Hydrat. G. F. Hüttig, H. Möldner, 196, 177.
 — v. Flüssigkeiten u. Lsgg.; Formel z. Berechnung. V. Kirejew, 197, 350.
 — v. Kupferhalogenidcarbonylen. O. H. Wagner, 196, 364.
 — d. Phosphor-3-hydrids v. Aluminiumhalogenid-Phosphinen. R. Höltje, F. Meyer, 197, 93.
 — v. Sauerstoff-2-fluorid. O. Ruff, W. Menzel, 198, 39.
 — v. SiF_4 , MoF_6 u. WF_6 . O. Ruff, E. Ascher, 196, 413.
 — v. Silicium-2-oxyd-Hydraten. P. A. Thiessen, O. Koerner, 197, 307.
 — v. Stickstoff-3-fluorid. O. Ruff, 197, 273.
Deckfähigkeit v. Weißpigmenten; App. z. Best. P. Askenasy, K. Heise, 196, 257.
Dehnung v. Rhenium. C. Agte, K. Moers, 196, 129.
Dextrin. Mol.-Gew. v. Spaltungsprodd., best. a. Dialysenkoeff. H. u. W. Brintzinger, 196, 50.
Dialyse v. Elektrolytgemischen; Verteilung d. Ionen. H. u. W. Brintzinger, 196, 61.
Dialysenkoeffizient. Anwdg. z. Best. d. Mol.-Geww. d. Abbauprodd. v. Stärke u. Dextrin. H. u. W. Brintzinger, 196, 50.
 — Anwdg. z. Best. v. Molekulargeww.; App. z. Best. d. —. H. u. W. Brintzinger, 196, 33.
 — v. Kieselsäuren u. Titansäure; Anwdg. z. Ber. d. Mol.-Gew. H. u. W. Brintzinger, 196, 33.
 — v. *Isopoly*-Wolfram- u. -Molybdänsäuren b. versch. pH; Anwdg. z. Best. d. Mol.-Geww. H. u. W. Brintzinger, 196, 55.
Diastase. Einw. a. Stärke; Mol.-Gew. d. Spaltprodd. H. u. W. Brintzinger, 196, 50.
Dichte v. Barium- u. Calciumjodid-6-Hydrat. Z. Herrmann, 197, 339.
 — v. Chlor, Brom, Jod, Calcium, Quecksilber, Schwefel, Phosphor b. tiefen Tempp. A. Sapper, W. Biltz, 198, 184.
 — d. Elemente b. abs. Nullpunkt. W. Biltz, K. Meisel, 198, 191.
 — d. Fluoride v. Fe, Co, Rh, Pd. F. Ebert, 196, 395.
 — v. Gallium. W. Klemm, 198, 178.
 — v. Natriumoxyd. E. Zintl, H. H. v. Baumbach, 198, 88.
 — v. Niob. M. C. Neuburger, 197, 219.
 — v. Phosphiden u. Arseniden d. Molybdäns, Wolframs u. Niobs. E. Heinerth, W. Biltz, 198, 168.
 — v. Rhenium. K. Becker, 196, 129.
 — v. Sauerstoff-2-fluorid. O. Ruff, W. Menzel, 198, 39.
 — v. SiF_4 , MoF_6 u. WF_6 . O. Ruff, E. Ascher, 196, 413.
 — v. Stickstoff-3-fluorid. O. Ruff, 197, 273.
 — v. Strontiumjodid-, Calciumchlorid- u. Calciumbromid-6-Hydrat. Z. Herrmann, 197, 212.
 — v. *Ortho*-Titanaten d. Mg, Co, Zn, Mn. S. Holgersson, A. Herrlin, 198, 69.
 — v. α - u. β -Wolfram. H. Hartmann, F. Ebert, O. Bretschneider, 198, 116.
Dielektrizitätskonstante v. Gelen u. Solen d. Hydroxyde v. Thorium, Aluminium, Zinn u. d. Gelatine. R. Fricke, L. Havestadt, 196, 120.
 — v. Gläsern (Selen, Salicin, Brucin, Phenolphthalein, Kolophonium, Silicatglas); Temp.-abhängigkeit. G. Tammann, W. Boehme, 197, 1.
Diffusion v. Elektrolyten im festen Zustand. C. Tubandt, H. Reinhold, G. Liebold, 197, 225.
 — v. Elektrolytgemischen durch eine Membran; Verteilung d. Ionen. H. u. W. Brintzinger, 196, 61.
Dissoziation, elektrolytische, v. Silberacetat u. -benzoati. Salzlsgg. E. Larsson, B. Adell, 196, 354.
Dissoziationsdruck v. Aluminiumhalogenid-Phosphinverbb. R. Höltje, F. Meyer, 197, 93.

E.

- Eisen. Bldg. v. Eisenferrit (Fe^{II}) b. Rosten. C. Carius, 197, 254.
 — Rolle b. d. Färbung v. Gläsern durch Bestrahlung. J. Hoffmann 197, 29.
 — Ursache d. Färbung v. Amethyst u. Rauchquarz. J. Hoffmann, 196, 225.
- 7-Eisen-18-cyanid $\text{Fe}^{\text{III}}_4(\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6)_3$. Verh. geg. neutrale Tartrate. M. Kohn, 197, 289.
- Eisen-ferrit (Fe^{II} , Fe^{III}). Bldg. b. elektrolyt. Rosten v. Eisen. C. Carius, 197, 254.
- Eisen-3-fluorid. Röntgenogramm, D., Kristallstruktur. F. Ebert, 196, 395.
- Eisen-2-hydroxyd. Darst., isobare Entwässerung, Dampfdruck, Röntgenogramm, Umwandlung i. Fe_3O_4 -Hydrat. G. F. Hüttig, H. Möldner, 196, 177.
- Meta-Eisen-3-hydroxyd. Konst., Bldg. v. Silberferrit, Bez. z. γ - FeOOH . A. Krause, K. Pilawski, 197, 301.
- Ortho-Eisen-3-hydroxyd. Konst.; Bldg. v. Silberferrit. A. Krause, K. Pilawski, 197, 301.
- Eisenige Säure (Meta-Eisenhydroxyd). Bez. z. γ - FeOOH . A. Krause, K. Pilawski, 197, 301.
- Eisenionen (Fe^{III}). Rk.-geschw. u. Rk.-mechanismus m. Jodionen i. Neutralsalzlsgg. A. v. Kiss, I. Bossányi, 198, 102.
- Eisen-2-Kupfer-6-cyanid. Verh. geg. Kaliumoxalat. M. Kohn, 197, 287.
- Eisenoxyd. Adsorbens f. org. Farbstoffe. G. F. Hüttig, W. Neuschul, 198, 219.
- 2-Eisen-3-oxyd. Katalysator d. Zerfalls v. Wasserdampf an Kohle. B. Neumann, C. Kröger, E. Fingas, 197, 321.
- Schmelzdiagramm d. bin. Gemische m. Zirkonoxyd. H. v. Wartenberg, W. Gurr, 196, 374.
- Überführung i. FeCl_3 durch HCl od. Cl_2 i. Ggw. v. Al_2O_3 . V. J. Spitzin, O. M. Gwosdewa, 196, 289.
- 3-Eisen-4-oxyd (Fe^{II} , Fe^{III}). Bldg. b. elektrolyt. Rosten v. Eisen. C. Carius, 197, 254.
- Eisen-1-oxyd-Hydrat. Darst., isobare Entwässerung, Röntgenogramm, Übergang i. Fe_3O_4 -Hydrat. G. F. Hüttig, H. Möldner, 196, 177.
- 2-Eisen-3-oxyd-Hydrat. Isobarer Abbau, Röntgenogramm, Bldg. aus Fe_3O_4 -Hydrat. G. F. Hüttig, H. Möldner, 196, 177.
- 3-Eisen-4-oxyd-Hydrat. Darst., isobarer Abbau, Röntgenogramm, Übergang i. Fe_2O_3 -Hydrat. G. F. Hüttig, H. Möldner, 196, 177.
- Eisen-1-sulfat. Rk.-geschw. m. Jod. Einfl. v. Licht. A. K. Bhattacharya, N. R. Dhar, 196, 26.
- Eisentitanat (Ilmenit). Aufschluß m. H_2SO_4 u. Verarbtg. auf Titanweiß. P. Askenasy, H. Heise, 196, 257.
- Elektrische Entladung. Einfl. a. Argon u. Wasserstoff; Bldg. v. H_3 ? R. Schwarz, P. Royen, 196, 11.
- Einfl. a. Schwefeldampf; Änderung d. Druckes. R. Schwarz, P. Royen, 196, 1.
- Elektrolyse v. festen Elektrolyten. C. Tubandt, H. Reinhold, G. Liebold, 197, 225.
- v. Silberfluoridlsg. z. Darst. v. 2-Silber-1-fluorid. R. Scholder, K. Traulsen, 197, 57.
- v. Wolframsäure i. Phosphatschmelzen. H. Hartmann, F. Ebert, O. Bretschneider, 198, 116.
- Elektrolyte. Diffusion v. bin. Gemischen. H. u. W. Brintzinger, 196, 61.
- Elektrolyte, feste. Leitvermögen, elektr. u. Elektrolyse. C. Tubandt, H. Reinhold, G. Liebold, 197, 225.
- Elektrolytlösungen, konzentrierte. Einfl. d. Wassers auf ihre Rkk. M. Bobtelsky, 197, 161.
- Elektromotorische Kraft s. Potential, galvanisches.
- Elektron. Bezz. z. Zustandsgleichung d. vollkommenen Gases. R. D. Klee-man, 196, 284.

- Elektronenemission** v. Rhenium u. Wolfram. H. Alterthum, 196, 129.
Elemente, chemische. D. b. tiefen Tempp. A. Sapper, W. Biltz, 198, 184.
 — Nullpunktsvol. W. Biltz, K. Meisel, 198, 191.
 — Schmelzpunktsenergie. Z. Herrmann, 198, 204.
Entmischung v. Mischkristallreihen b. Temp.-änderung. G. Tammann, A. Ruppelt, 197, 65.
Erbiumoxyd. Reindarst. durch Fraktionierung. W. Prandtl, 198, 157.
Erden, seltene. Erbiumoxyd, Reindarst. durch Fraktionierung. W. Prandtl, 198, 157.
Erhitzungslinien v. Tantaloxyd(Nioboxyd)-Erdalkalioxydgemischen. W. Jander, H. Frey, 196, 321.
Erstarrungslinie d. Blei-Cadmium-Antimonlegg. B. Garre, A. Müller, 198, 297.
Erweichungsintervall v. Gläsern; Änderung d. Dielektrizitätskonst. im —. G. Tammann, W. Boehme, 197, 1.
Essigsäure. Lsgs.-verm. f. Kupferselenit u. Kupferselenide. W. Geilmann, Fr. W. Wrigge, 197, 353.

F.

- Fällungsvorgänge.** Mechanismus. Z. Karaoglanov, B. Sagortschev, 198, 352.
Färbung v. Silicat- u. Quarzglas durch Strahlen; Ursachen d. Färbung. J. Hoffmann, 197, 29.
Faradays Gesetz. Gültigkeit f. feste Elektrolyte. C. Tubandt, H. Reinhold, G. Liebold, 197, 225.
Farbe v. Amethyst u. Rauchquarz; ihre Ursache. J. Hoffmann, 196, 225.
Farbstoffe, organische. Adsorption an Zinkoxyd verschiedener Herstellung. G. F. Hüttig, W. Neuschul, 198, 219.
Feldspate m. K- u. Na-gehalt; Entmischung. G. Tammann, A. Ruppelt, 197, 65.
Feste Stoffe. Rolle d. Ionen u. krist. Umwandlungen b. ihren Rkk. J. A. Hedvall, E. Garping, N. Lindekrantz, L. Nelson, 197, 399.
Fluor. Einw. a. Ammoniak unter Bldg. v. Stickstofffluoriden. O. Ruff, E. Hanke, 197, 395.
Fluorescenz v. Quarzarten i. ultraviolettem Licht. J. Hoffmann, 196, 225.
 — v. Silicatgläsern nach Bestrahlung. J. Hoffmann, 197, 29.
Fluoride v. Eisen, Kobalt u. Platinmetallen; Kristallstruktur. F. Ebert, 196, 395.
Fluoridion. Gleichgew., het., d. Rk.: $\text{SiF}_6'' + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{SiO}_2 + 4\text{H}^+ + 6\text{F}'$. P. Kubelka, V. Přistoupil, 197, 391.
Fluorwasserstoff. Bldgs.-wärme. O. Ruff, W. Menzel, 198, 375.

G.

- Gallium.** D., Ausdehnung. W. Klemm, 198, 178.
Gas, vollkommenes. Zustandsgleichung. R. D. Kleeman, 196, 284.
Gasanalyse. Best. v. HNO_3 i. Nitrometer i. Ggw. v. Bromsauerstoffsäuren. F. Pollak, E. Doktor, 196, 89.
Gelatine. Dielektrizitätskonst. v. Solen u. Gelen. R. Fricke, L. Havestadt, 196, 120.
 — Einfl. a. d. Adsorption v. CrO_4'' -ionen usw. an Bleichromat. A. C. Chatterji, S. C. Varma, 196, 247.
 — Quellung i. fl. Ammoniak, Dampfdruck d. Prod. W. Biltz, O. Rahlfs, 197, 313.
Germanium. Nachweis durch Emissionsspektrum; Empfindlichkeit. W. Geilmann, K. Brünger, 196, 312.
Giftwirkung v. Kaliumcyanid, 2-Arsen-3-oxyd, H_2S , J auf die Auflsg. v. CaCO_3 , Mg u. Zn i. Salzsäure. K. Jabłczyński, J. Maczkowska, 197, 292.
 — v. Sauerstoff-2-fluorid. O. Ruff, W. Menzel, 198, 39.
 — v. Stickstoff-3-fluorid. O. Ruff, 197, 273.
Glas v. Selen, Salicin, Brucin, Silicaten usw. Dielektrizitätskonst. u. Temp.-abhängigkeit. G. Tammann, W. Boehme, 197, 1.
 — v. Silicaten u. Quarz. Verh. geg. Strahlungen; Ursachen d. Färbung. J. Hoffmann, 197, 29.

- Glas, gefärbtes. Verh. b. Erhitzen u. Bestrahlung. J. Hoffmann, 196, 225.
- Gleichgewicht, heterogenes, d. Blei-Cadmium-Antimonlegg.; Schmelzdiagramm. B. Garre, A. Müller, 198, 297.
- d. Entwässerung v. Bariumoxyd-Hydraten. G. F. Hüttig, A. Arbes, 196, 403.
- d. Hydrolyse v. Silicofluorid. P. Kubelka, V. Přistoupil, 197, 391.
- d. Lösl. i. Syst.: $\text{MgSO}_4 + \text{K}_2(\text{NO}_3)_2 \rightleftharpoons \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + \text{K}_2\text{SO}_4$; Isothermen u. Polythermen. A. Benrath, A. Siehelschmidt, 197, 113.
- d. Schmelzens i. Syst. $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Cr}_2\text{O}_3\text{--MgO}$. K. J. A. Bonthron, R. Durrer, 198, 141.
- d. Schmelzens u. d. Umwandlg. v. $\text{KNO}_3\text{--NaNO}_3$ -gemischen u. v. $\text{KPO}_3\text{--NaPO}_3$ -gemischen. G. Tammann, A. Ruppelt, 197, 65.
- Gleichgewicht, homogenes, d. Hydrolyse v. BeBr_2 - u. BeJ_2 -lsgg. M. Prytz, 197, 103.
- Graphische Darstellung v. Mehrstoffmischungen b. phasentheoret. Untersuchungen. E. Jänecke, 196, 337.

H.

- Härte v. Blei-Cadmium-Antimonlegg. Einfl. v. Abschrecken, Bearbtg. usw. B. Garre, A. Müller, 198, 297.
- v. Blei-Zinnlegg. B. Garre, A. Müller, 198, 297.
- Hafniumborid. Darst., Smp., Leitverm., el. K. Moers, 198, 233.
- Hafnium-1-carbid. Darst., Leitverm., el., Smp. C. Agte, K. Moers, 198, 233.
- Halogene. Rk.-ordnung m. Oxysäuren. W. V. Bhagwat, N. R. Dhar, 197, 383.
- Halogenide. Rk.-geschw. d. Oxydation durch Chromsäure-Schwefelsäure. M. Bobtelsky, R. Rosowskaja-Rossienskaja, 197, 147.
- Rkk. m. Oxyden i. festen Zustand. J. A. Hedvall, E. Garping, N. Lindekrantz, L. Nelson 197, 399.
- Hydrazin. Verd.-wärme; Komplexverbb. m. Zinkhalogeniden; Bldgs.- u. Lsgs.-wärme, Konst. W. Hieber, H. Appel, 196, 193.
- Hydraziniumchlorid. Einw. a. Rheniumlsgg. G. Heyne, K. Moers, 196, 129.
- Hydrolyse v. Beryllium-, Aluminium-, Zink-, Cadmiumsalzen; Einfl. d. Zeit. V. Čupr, 198, 310.
- v. Berylliumbromid u. -jodidlsgg. M. Prytz, 197, 103, 320.
- d. Silicofluoridions. P. Kubelka, V. Přistoupil, 197, 391.
- v. Titansulfatlsgg. P. Askenasy, K. Heise, 196, 257.
- Hydrolysenkonstante v. Berylliumbromid u. -jodid. M. Prytz, 197, 103.
- Hydrosol v. Bleichromat; Adsorption a. PbCrO_4 -niederschlägen. A. C. Chatterji, S. C. Varma, 196, 247.
- v. Kobalt- u. Nickelsulfid; Lichtabsorption. A. Mickwitz, 196, 113.
- v. Uran-3-oxyd-2-Vanadin-5-oxyd-Komplexen; Rk.-geschw. d. Bldg. a. UO_3 - u. V_2O_5 -solen. V. A. Kargin, 198, 79.
- Hyzon, H_3 . Frage nach der Existenz. R. Schwarz, P. Royen, 196, 11.

I, J.

- Ilmenit. Aufschluß, Verarbtg. auf Titanweiß. P. Askenasy, K. Heise, 196, 257.
- Imminfluorid, NH_4F_2 . Bldg. b. Elektrolyse v. NH_4HF_2 ; Eigensch. O. Ruff, L. Staub, 198, 32.
- Jod. D. b. tiefen Tempp. A. Sapper, W. Biltz, 198, 184.
- Einfl. a. d. Auflsgs.-geschw. v. Zn i. HCl . K. Jabłczyński, J. Maczkowska, 197, 292.
- Rk. m. festen Thiosulfaten. H. Carlsohn, F. Werner, 197, 167.
- Rk.-geschw. m. Kaliumoxalat od. Eisen-1-sulfat; Einfl. v. Licht. A. K. Bhattacharya, N. R. Dhar, 196, 26.
- Jodionen. Rk.-geschw. u. Rk.-mechanismus m. Fe^{+++} -ionen i. Neutralsalzlsgg. Á. v. Kiss, I. Bossányi, 198, 102.
- Ionen. Adsorption an Bleichromat. A. C. Chatterji, S. C. Varma, 196, 247.
- Rolle b. Rkk. zw. festen Stoffen. J. A. Hedvall, E. Garping, N. Lindekrantz, L. Nelson, 197, 399.

- Isomere, optische, v. komplexen Brenzkatechinate d. Titans. A. Rosenheim, G. Ebert, 196, 160.
 Isothermen d. Lösl. i. Syst. $\text{MgSO}_4 + \text{K}_2(\text{NO}_3)_2 \rightleftharpoons \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + \text{K}_2\text{SO}_4$. A. Benrath, A. Sichelschmidt, 197, 113.

K.

- Kaliumbromid.** Mischkristst. m. NaBr, KCl, KJ; Entmischung. G. Tammann, A. Ruppelt, 197, 65.
Kaliumcarbonat. Katalysator d. Zerfalls v. Wasserdampf an Kohle. B. Neumann, C. Kröger, E. Fingas, 197, 321.
Kaliumchlorid. Entmischung s. Mischkristalle m. NaCl, KJ, KBr. G. Tammann, A. Ruppelt, 197, 65.
 — Leitverm., el., u. Elektrolyse i. festen Zustand. C. Tubandt, H. Reinhold, G. Liebold, 197, 225.
Kaliumchromat. Adsorption d. Ionen durch Bleichromat. A. C. Chatterji, S. C. Varma, 196, 247.
Kaliumcyanid. Giftwirkg. a. d. Auflösungsgeschw. v. CaCO_3 , Mg, Zn i. HCl. K. Jabłczyński, J. Maczkowska, 197, 292.
Kaliumjodid. Diffusion durch Membran, allein u. i. Gemisch m. LiCl. H. u. W. Brintzinger, 196, 61.
 — Mischkristalle m. NaJ, NaCl od. KBr; Entmischung. G. Tammann, A. Ruppelt, 197, 65.
Kaliumnitrat. Lösl. u. Aktivität v. Silberacetat u. -benzoat i. s. Lsgg. E. Larsson, B. Adell, 196, 354.
 — Lösl.-gleichgew. i. Syst.: $\text{MgSO}_4 + \text{K}_2(\text{NO}_3)_2 \rightleftharpoons \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + \text{K}_2\text{SO}_4$. A. Benrath, A. Sichelschmidt, 197, 113.
 — Zustandsdiagramm d. Gemische m. Natriumnitrat; Entmischung ihrer Mischkristst. G. Tammann, A. Ruppelt, 197, 65.
Kaliumoxalat. Einw. a. Kupferferrocyanid. M. Kohn, 197, 287.
 — Rk.-geschw. m. Jod; Infl. v. Licht. A. K. Bhattacharya, N. R. Dhar, 196, 26.
Kaliumoxyd. Katalysator d. Zerfalls v. Wasserdampf an Kohle. B. Neumann, C. Kröger, E. Fingas, 197, 321.
Kalium-meta-phosphat. Schmelzdiagramm d. Gemische m. Natrium-meta-phosphat. G. Tammann, A. Ruppelt, 197, 65.
Kalium-hypo-phosphit. Einw. a. Ni^{++} - u. Co^{++} -lsgg. R. Scholder, H. Heckel, 198, 329.
Kalium-per-rhenat. Red. zu Metall. G. Heyne, K. Moers, 196, 129.
Kaliumsulfat. Diff. durch Membran, allein u. i. Gemisch m. LiCl. H. u. W. Brintzinger, 196, 61.
 — Lösl.-gleichgew. i. Syst.: $\text{MgSO}_4 + \text{K}_2(\text{NO}_3)_2 \rightleftharpoons \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + \text{K}_2\text{SO}_4$. A. Benrath, A. Sichelschmidt, 197, 113.
Kaliumtartrat. Einw. a. Berlinerblau. M. Kohn, 197, 289.
Kaliumthiosulfat-0,3-Hydrat. Darst., Rk. m. Jod. H. Carlsohn, F. Werner, 197, 167.
Kaolin. Verh. b. Erhitzen; Entwässerung u. Zerfall; Ausdehnung. R. Schwarz, W. Klös, 196, 213.
 — s. auch Ton.
Katalysator. Def. s. Wirkungsgrades. G. F. Hüttig, I. Fehér, 197, 129.
Katalyse d. Chlorierung v. SiO_2 m. Cl_2 od. HCl durch Al_2O_3 . V. J. Spitzin, O. W. Gwosdewa, 196, 289.
 — d. Methanolzerfalls durch ZnO. G. F. Hüttig, I. Fehér, 197, 129.
 — d. Methanolzerfalls durch Zinkoxyd versch. Herstellung. G. F. Hüttig, O. Kostelitz, I. Fehér, 198, 206.
 — d. Wasserdampfzerfalls an Kohle durch Zusätze v. Metalloxyd u. K_2CO_3 . B. Neumann, C. Kröger, E. Fingas, 197, 321.
Kieselsäure. Mol.-Gew. d. gelösten nach Dialysenkoeff.; Alterung. H. u. W. Brintzinger, 196, 44.
 — s. auch Silicium-2-oxyd u. Siliciumhydroxyd.

- Kleingefüge v. Blei-Cadmium-Antimonlegg.** B. Garre, A. Müller, 198, 297.
- Kobalt-2-chlorid-1-o-Phenylendiamin.** Verh. geg. NH_3 ; Konst. W. Hieber, H. Appel, 196, 193.
- Kobalt-3-fluorid.** Röntgenogramm, D., Kristallstruktur. F. Ebert, 196, 395.
- Kobalt-3-Kalium-3-oxalat-10-Hydrat.** Darst., Zerfall s. Lsg. i. Licht. W. V. Bhagwat, N. R. Dhar, 197, 18.
- Kobalt-3-Natrium-6-nitrit.** Zerfall d. Lsg. i. Licht. W. V. Bhagwat, N. R. Dhar, 197, 18.
- Kobalt-1-oxyd.** Schmelzdiagramm d. Gemische m. Zirkonoxyd. H. v. Wartenberg, W. Gurr, 196, 374.
- Kobaltphosphid.** Bldg. b. Einw. v. *Hypo*-Phosphit a. Co^{++} -lsgg. R. Scholder, H. Heckel, 198, 329.
- Kobaltsalze.** Rk. ihrer Lsg. m. *Hypo*-Phosphit unter Bldg. v. Phosphiden. R. Scholder, H. Heckel, 198, 329.
- Kobaltsulfid.** Lösl.; Lichtabsorption d. Kolloidlsgg. A. Mickwitz, 196, 113.
- Kobalt-2-Hydro-2-sulfid.** Lösl. A. Mickwitz, 196, 113.
- 2-Kobalt-1-ortho-titanat.** Röntgenogramm, Kristallgitter, D. S. Holgersson, A. Herrlin, 198, 69.
- Kohlen-1-oxyd.** Bldg. a. H_2O -dampf u. Kohle i. Ggw. v. aktivierenden Zusätzen. B. Neumann, C. Kröger, E. Fingas, 197, 321.
- Einfl. a. d. katalyt. Zerfall v. Methanol durch ZnO . G. F. Hüttig, I. Fehér, 197, 129.
- Einw. a. feste Kupfer-1-halogenide unter Druck; Bldg. v. $\text{Cu}_2\text{X}_2 \cdot 2\text{CO}$. O. H. Wagner, 196, 364.
- Kohlen-2-oxyd.** Bldg. a. Wasserdampf u. Kohle i. Ggw. v. aktivierenden Zusätzen. B. Neumann, C. Kröger, E. Fingas, 197, 321.
- Einfl. a. d. katalyt. Zerfall v. Methanol durch ZnO . G. F. Hüttig, I. Fehér, 197, 129.
- Einw. a. Rhenium. K. Moers, 196, 129.
- Kohlensäure, aggressive.** Ursache d. Aggressivität v. nat. Wässern. J. Tillmans, P. Hirsch, 197, 182.
- Kohlenstoff.** Einfl. a. d. Rk. zw. $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ u. Cl_2 od. HCl . V. J. Spitzin, O. M. Gwosdewa, 196, 289.
- Rk. m. Wasserdampf i. Ggw. v. aktivierenden Zusätzen. B. Neumann, C. Kröger, E. Fingas, 197, 321.
- Kolloidlösung v. Bleichromat; Adsorption durch Bleichromat.** A. C. Chatterji, S. C. Varma, 196, 247.
- v. Kobalt- u. Nickelsulfid; Lichtabsorption. A. Mickwitz, 196, 113.
- v. Uransäure-Vanadinsäurekomplexen. Rk.-geschw. d. Bldg. aus UO_3 u. V_2O_5 -solen. V. A. Kargin, 198, 79.
- Kolophonium.** Dielektrizitätskonst. G. Tammann, W. Boehme, 197, 1.
- Kolorimetrie s. Colorimetrie.**
- Komplexverbindungen v. Brenzcatechin m. vierwert. Elementen.** A. Rosenheim, B. Raibmann, G. Schendel, 196, 160.
- v. Metallsalzen m. org. Aminen. W. Hieber, H. Appel, 196, 193.
- Kongorot.** Adsorption an Zinkoxyd u. andere Oxyde. G. F. Hüttig, W. Neuschul, 198, 219.
- Konstitution v. Platinkomplexen m. Dimethyldisulfid.** P. C. Rây, S. C. S. Gupta, 198, 53.
- v. Zinkhalogenidamminen. W. Hieber, H. Appel, 196, 193.
- Kristallgitter v. Barium- u. Calciumjodid-6-Hydrat u. $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.** Z. Herrmann, 197, 339.
- v. Eisen-3-fluorid, Kobalt-3-fluorid, Rhodium-3-fluorid, Palladium-3-fluorid. F. Ebert, 196, 395.
- v. Natriumoxyd. E. Zintl, H. H. v. Baumbach, 198, 88.
- v. Niob. M. C. Neuburger, 197, 219, 428.
- v. Rhenium. K. Becker, 196, 129.
- v. Strontiumbromid-6-Hydrat. Z. Herrmann, 196, 79.
- v. Strontiumjodid-, Calciumchlorid-, Calciumbromid-6-Hydrat. Z. Herrmann, 197, 212.

Kristallgitter v. *Ortho*-Titanaten d. Mg, Co, Zn, Mn. S. Holgersson, A. Herrlin, 198, 69.

— v. α - u. β -Wolfram. H. Hartmann, F. Ebert, O. Bretschneider, 198, 116.

Kristallgitterparameter d. Alkalihalogenide; Bzz. z. Bldg. v. Mischkristallen. G. Tammann, A. Ruppelt, 197, 65.

2-Kupfer-2-bromid. Absorption v. CO i. festem Zustand unter Druck. O. H. Wagner, 196, 364.

2-Kupfer-2-bromid-2-carbonyl. Bldg. a. festem Cu_2Br_2 u. CO unter Druck; Dampfdruck. O. H. Wagner, 196, 364.

2-Kupfer-2-chlorid. Absorption v. CO i. festem Zustand unter Druck. O. H. Wagner, 196, 364.

2-Kupfer-2-chlorid-2-carbonyl. Bldg. a. festem Cu_2Cl_2 u. CO unter Druck; Dampfdruck. O. H. Wagner, 196, 364.

Kupfer-1-cyanid. Verh. geg. CO unter Druck. O. H. Wagner, 196, 364.

Kupferhalogenide (Cu^I). Rkk. m. festen Erdalkalihalogenen. J. A. Hedvall, E. Garping, N. Lindekrantz, L. Nelson, 197, 399.

2-Kupfer-2-jodid. Verh. geg. CO i. festen Zustand. O. H. Wagner, 196, 364.

2-Kupfer-2-jodid-2-carbonyl. Bldg. a. Cu_2J_2 u. CO i. festem Zustand. O. H. Wagner, 196, 364.

Kupfer-1-oxyd. Katalysator d. Zerfalls v. Wasserdampf an Kohle. B. Neumann, C. Kröger, E. Fingas, 173, 321.

— Rkk. m. Tantal- u. Nioboxyd i. festem Zustand; Erhitzungslinien d. Gemische. W. Jander, H. Frey, 196, 321.

2-Kupfer-1-oxyd. Verh. geg. CO unter Druck. O. H. Wagner, 196, 364.

Kupfer-1-selenid. Aufbereitung, Trenng. v. Cu_2Se . W. Geilmann, 197, 364.

— Bldg. b. Red. v. Kupferselenit m. Sulfit. W. Geilmann, Fr. W. Wrigge, 197, 375.

— Lösl. i. Ammoniak u. SS.; Trenng. v. Kupferselenit. W. Geilmann, Fr. W. Wrigge, 197, 353.

2-Kupfer-1-selenid. Aufbereitung, Trenng. v. CuSe . W. Geilmann, 197, 364.

— Bldg. b. Red. v. Kupferselenit m. Sulfit. W. Geilmann, Fr. W. Wrigge, 197, 375.

— Lösl. i. Ammoniak u. SS.; Trenng. v. Kupferselenit. W. Geilmann, Fr. W. Wrigge, 197, 353.

Kupferselenit. Lösl. i. Ammoniak u. SS.; Trennung v. d. Kupferseleniden. W. Geilmann, Fr. W. Wrigge, 197, 353.

2-Kupfer-1-oxo-1-selenit. Darst., Red. zu Kupferseleniden m. Sulfit. W. Geilmann, Fr. W. Wrigge, 197, 375.

Kupfer-1-selenit-2-Hydrat. Darst., Red. zu Kupferseleniden m. Sulfit. W. Geilmann, Fr. W. Wrigge, 197, 375.

L.

Langbeinit s. 2-Magnesium-2-Kalium-3-sulfat.

Legierungen, ternäre, v. Blei m. Cadmium u. Antimon. Schmelzdiagramm; Vergütbarkeit, Härte. B. Garre, A. Müller, 198, 297.

Leitvermögen, elektrisches, v. Carbiden, Nitriden, Boriden d. Zr, Hf, Ti, Ta, Nb, V, Si. K. Moers, 198, 233.

— v. festen Elektrolyten. C. Tubandt, H. Reinhold, G. Liebold, 197, 225.

— v. Gläsern (Salicin, Phenolphthalein, Selen). G. Tammann, W. Boehme, 197, 1.

— v. Natriumwolframatschmelzen; Einfl. v. Temp. u. Zusammensetzung. V. Spitzin, Al. Tscherepneff, 198, 276.

— v. Rhenium; Temp.-Koeff. C. Agte, K. Moers, 196, 129.

Leonit s. Magnesium-2-Kalium-2-sulfat-2-Hydrat.

Licht. Einfl. a. d. Rk.-geschw. d. Rk. zw. Jod u. $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ od. FeSO_4 u. CrO_3 m. Citronensäure. A. K. Bhattacharya, N. R. Dhar, 196, 26.

— Einfl. a. d. Zerfall v. Kobalt-Kaliumoxalat u. Kobalt-Natriumnitrit. W. V. Bhagwat, N. R. Dhar, 197, 18.

Licht, ultraviolette. Einw. a. Gläser; chem. Ursachen d. Färbung. J. Hoffmann 197, 29.

- Lichtabsorption.** Einfl. a. d. Rk.-geschw. photochem. Rkk. A. K. Bhatta, charya, N. R. Dhar, 196, 26.
- v. Kobalt-Kaliumoxalat u. Kobalt-Natriumnitrit. W. V. Bhagwat, N. R. Dhar, 197, 18.
- d. Kolloidlsgg. v. Nickel- u. Kobaltsulfid. A. Mickwitz, 196, 113.
- v. UO_3 - V_2O_5 -solen u. UO_3 - V_3O_5 -komplexen. V. A. Kargin, 198, 79.
- Liesegangringe.** Bezz. z. Adsorption v. Ionen u. Solen an Niederschlägen. A. C. Chatterji, S. C. Varma, 196, 247.
- Lithiumbromid.** Mischkristalle m. NaBr; Entmischung. G. Tammann, A. Ruppelt, 197, 65.
- Lithiumchlorid.** Diffusion durch Membran, allein u. i. Gemisch m. KJ od. K_2SO_4 . H. u. W. Brintzinger, 196, 61.
- Lithiumthiosulfat-3-Hydrat.** Darst., Rk. d. Hydrate u. d. Entwässerungsprodd. m. Jod. H. Carlsohn, F. Werner, 197, 167.
- Löslichkeit** v. Blei-1-chlorid-1-hydroxyd. Z. Karaoglanov, D. Tschawdarov, 196, 384.
- v. Nickel- u. Kobaltsulfid. A. Mickwitz, 196, 113.
- v. Sauerstoff-2-fluorid. O. Ruff, W. Menzel, 198, 39.
- v. Silberacetat u. -benzoat i. konz. Salzlsgg. E. Larsson, B. Adell, 196, 354.
- v. Silberselenit i. Ammoniak u. Schwefelsäure. Fr. W. Wrigge, 197, 369.
- v. Thallium-*per*-rhenat. F. Krauss, H. Steinfeld, 197, 52.
- Löslichkeitsprodukt** v. Berylliumhydroxyd. M. Prytz, 197, 103.
- v. Silberacetat u. -benzoat. E. Larsson, B. Adell, 196, 354.
- Lösungsgeschwindigkeit** v. Magnesium, Zink, Marmor i. Chlorwasserstoffsäure; Giftwrkg. v. KCN, As_2O_3 , H_2S , J. K. Jablarczyński, J. Maczkowska, 197, 292.
- Lösungswärme** s. Wärmetönung d. Lösung.
- Luminescenz** v. Quarzarten. J. Hoffmann, 196, 225.

M.

- Magnesium.** Auflsgs.-geschw. i. Chlorwasserstoffsäure i. Ggw. v. KCN, As_2O_3 , H_2S . K. Jablarczyński, J. Maczkowska, 197, 292.
- Magnesiumchlorid.** Einfl. a. d. Rk.-mechanismus d. Fe^{+++} -J'-rk. Á. v. Kiss, I. Bossányi, 198, 102.
- Rk.-geschw. d. Oxydation s. konz. Lsgg. durch Chromsäure-Schwefelsäure. M. Bobtelsky, R. Rosowskaja-Rossienkaja, 197, 147.
- Magnesium-2-chromit.** Schmelzflächen i. Syst. Al_2O_3 - Cr_2O_3 -MgO. K. J. A. Bonthron, R. Durrer, 198, 141.
- 2-Magnesium-2-Kalium-3-sulfat.** Existenzgeb. u. Lösl.-gleichgeww. i. Syst. $\text{MgSO}_4 + \text{K}_2(\text{NO}_3)_2 \rightleftharpoons \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + \text{K}_2\text{SO}_4$. A. Benrath, A. Sichelschmidt, 197, 113.
- Magnesium-2-Kalium-2-sulfat-2-Hydrat.** Existenzgeb. u. Lösl.-gleichgeww. i. Syst. $\text{MgSO}_4 + \text{K}_2(\text{NO}_3)_2 \rightleftharpoons \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + \text{K}_2\text{SO}_4$. A. Benrath, A. Sichelschmidt, 197, 113.
- Magnesium-2-Kalium-2-sulfat-4-Hydrate.** Existenzgeb. u. Lösl.-Gleichgeww. i. Syst. $\text{MgSO}_4 + \text{K}_2(\text{NO}_3)_2 \rightleftharpoons \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + \text{K}_2\text{SO}_4$. A. Benrath, A. Sichelschmidt, 197, 113.
- Magnesiumnitrat.** Lösl.-gleichgeww. i. Syst.: $\text{MgSO}_4 + \text{K}_2(\text{NO}_3)_2 \rightleftharpoons \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + \text{K}_2\text{SO}_4$. A. Benrath, A. Sichelschmidt, 197, 113.
- Magnesiumnitrat-6-Hydrat.** Existenzgebiet i. Syst.: $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{MgSO}_4 + \text{K}_2(\text{NO}_3)_2$; Lösl.-gleichgeww. A. Benrath, A. Sichelschmidt, 197, 113.
- Magnesiumoxyd.** Rkk. m. Tantal- u. Nioboxyd i. festem Zustand; Erhitzungslinien d. Gemische. W. Jander, H. Frey, 196, 321.
- Schmelzflächen s. tern. Gemische m. Al_2O_3 u. Cr_2O_3 . K. J. A. Bonthron, R. Durrer, 198, 141.
- Magnesiumsalze.** Hydrolyse d. Lsgg. V. Čupr, 198, 310.
- Magnesiumsulfat.** Lösl.-gleichgeww. i. Syst. $\text{MgSO}_4 + \text{K}_2(\text{NO}_3)_2 \rightleftharpoons \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + \text{K}_2\text{SO}_4$. A. Benrath, A. Sichelschmidt, 197, 113.

- Magnesiumsulfat-1-Hydrat.** Existenzgeb. i. Syst.: $\text{MgSO}_4 + \text{K}_2(\text{NO}_3)_2 \rightleftharpoons \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + \text{K}_2\text{SO}_4$; Lösl.-gleichgew. A. Benrath, A. Sichelschmidt, 197, 113.
- Magnesiumsulfat-6-Hydrat.** Existenzgebiet i. Syst.: $\text{MgSO}_4 + \text{K}_2(\text{NO}_3)_2 \rightleftharpoons \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + \text{K}_2\text{SO}_4$; Lösl.-gleichgew. A. Benrath, A. Sichelschmidt, 197, 113.
- Magnesiumsulfat-7-Hydrat.** Existenzgebiet i. Syst.: $\text{MgSO}_4 + \text{K}_2(\text{NO}_3)_2 \rightleftharpoons \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + \text{K}_2\text{SO}_4$; Lösl.-gleichgew. A. Benrath, A. Sichelschmidt, 197, 113.
- Magnesiumthiosulfat-6-Hydrat.** Darst., Rk. d. Hydrats u. d. Entwässerungsprodd. m. Jod. H. Carlsohn, F. Werner, 197, 167.
- 2-Magnesium-1-ortho-titanat.** Röntgenogramm, Kristallgitter, D. S. Holgersson, A. Herrlin, 198, 69.
- Mandelsäure.** Rk.-ordnung m. Brom. W. V. Bhagwat, N. R. Dhar, 197, 383.
- Mangan.** Darst d. pyrophoren Metalls; Verh. geg. N_2 ; Bldgs.-wärme d. Nitrids. B. Neumann, C. Kröger, H. Haebler, 196, 65.
- Färbevermögen i. Quarz. J. Hoffmann, 196, 225.
- Rolle b. d. Färbung v. Gläsern durch Bestrahlung. J. Hoffmann 197, 29.
- 5-Mangan-2-nitrid.** Bldgs.-wärme. B. Neumann, C. Kröger, H. Haebler, 196, 65.
- 3-Mangan-4-oxyd.** Schmelzdiagramm d. Gemische m. Zirkonoxyd. H. v. Wartenberg, W. Gurr, 196, 374.
- 2-Mangan-1-ortho-titanat.** Röntgenogramm, Kristallgitter, D. S. Holgersson, A. Herrlin, 198, 69.
- Marmor.** Lsgs.-geschw. i. HCl ; Giftwirkg. v. KCN , As_2O_3 . K. Jableczyński, J. Maczkowska, 197, 292.
- Maßanalyse.** Argentometrie v. *Hypo*-Nitrit. E. Zintl, H. H. v. Baumbach, 198, 88.
- Jodometrie v. Bromsäure, *Hypo*-Bromigsäure u. Brom nebeneinander. F. Pollak, E. Doktor, 196, 89.
- Jodometrie v. Zinn (Sn^{II}) in kleinen Mengen. R. Höltje, 198, 287.
- Jodstärke-Indikator; Umschlag. R. Höltje, 198, 287.
- Maßanalyse, potentiometrische,** v. Berylliumhalogenidlsgg. M. Prytz, 197, 103.
- v. *Hypo*-Nitrit m. Silber. E. Zintl, H. H. v. Baumbach, 198, 88.
- Methan.** Bldg. a. Wasserdampf u. Kohle i. Ggw. v. aktivierenden Zusätzen. B. Neumann, C. Kröger, E. Fingas, 197, 321.
- Methanol** s. Methylalkohol.
- Methylalkohol.** Katalyse d. Zerfalls durch ZnO ; Einfl. v. Gasen. G. F. Hüttig, I. Fehér, 197, 129.
- Katalyse d. Zerfalls durch ZnO ; Einfl. d. Vorgeschichte. G. F. Hüttig, O. Kostelitz, I. Fehér, 198, 206.
- Methylenblau.** Adsorption an Zinkoxyd u. andere Oxyde. G. F. Hüttig, W. Neuschul, 198, 219.
- Methylenblau-per-rhenat.** Anwdg. z. mikrochem. Nachweis v. Rhenium. G. Heyne, K. Moers, 196, 129.
- Methylviolett.** Adsorption an Zinkoxyd versch. Herstellung u. andere Oxyde. G. F. Hüttig, W. Neuschul, 198, 219.
- Minerale.** Amethyst u. Rauchquarz; Ursache ihrer Färbg. J. Hoffmann, 196, 225.
- Bauxit u. Ton; Verh. geg. Cl_2 od. HCl ohne od. mit C-zusatz; Ausbeuten an AlCl_3 . V. J. Spitzin, O. W. Gwosdewa, 196, 289.
- Ilmenit; Verarbtg. a. Titanweiß. P. Askenasy, K. Heise, 196, 257.
- Kaolin $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; Verh. beim Erhitzen, Entwässerung, Zerfall, Ausdehnung; Bldg. v. Mullit. R. Schwarz, W. Klös, 196, 213.
- Prüfung auf Ge durch chem. Anreicherung u. spektroskop. Nachweis. W. Geilmann, K. Brünger, 196, 312.
- Mischkristalle.** Abhäng. ihrer Bldg. v. d. Gitterparametern ihrer Komponenten. G. Tammann, A. Ruppelt, 197, 65.
- d. Alkalihalogenide; Entmischungserscheinungen. G. Tammann, A. Ruppelt, 197, 65.

- Mischkristalle** v. Bleichlorid m. PbBr_2 u. PbJ_2 . Z. Karaoglanov, D. Tschawdarov, 196, 384.
- v. Kalium- u. Natriumnitrat u. Kalium- u. Natrium-*meta*-phosphat; Entmischung. G. Tammann, A. Ruppelt, 197, 65.
- Mischkristallreihen, lückenlose.** Entmischung b. Temp.-änderung. G. Tammann, A. Ruppelt, 197, 65.
- Molekulargewicht.** Best. a. d. Dialysenkoeff. H. u. W. Brintzinger, 196, 33.
- v. Kieselsäuren u. Titansäure i. Lsg. H. u. W. Brintzinger, 196, 44.
- v. organischen Stoffen, best. a. d. Dialysenkoeff. H. u. W. Brintzinger, 196, 33.
- v. Schwefeldampf; Änderung durch elektr. Entladungen. R. Schwarz, P. Royen, 196, 1.
- v. *Isopoly*-Wolfram- u. *Isopoly*-Molybdänsäureionen, best. a. d. Dialysenkoeff. H. u. W. Brintzinger, 196, 55.
- Molybdän-3-Äthylammonium-6-chlorid.** A. Rosenheim, G. Abel, R. Lewy, 197, 189.
- Molybdänammine (Mo^{III}).** 2-Äthylamin-2-Chloro-Molybdän-1-hydroxyd. A. Rosenheim, G. Abel, R. Lewy, 197, 189.
- 3-Äthylamin-3-Chloro-Molybdän. A. Rosenheim, G. Abel, R. Lewy, 197, 189.
- 4-Ammoniak-2-Aquo-Molybdän-3-chlorid. A. Rosenheim, G. Abel, R. Lewy, 197, 189.
- 4-Ammoniak-2-Chloro-Molybdän-1-chlorid-2-Hydrat. A. Rosenheim, G. Abel, R. Lewy, 197, 189.
- 6-Ammoniak-Molybdän-3-chlorid. A. Rosenheim, G. Abel, R. Lewy, 197, 189.
- 2-Methylamin-2-Chloro-Molybdän-1-hydroxyd. A. Rosenheim, G. Abel, R. Lewy, 197, 189.
- 4-Methylamin-2-Chloro-Molybdän-1-chlorid-0,5-Hydrat. A. Rosenheim, G. Abel, R. Lewy, 197, 189.
- 2(2-Pyridin-4-Rhodanato-Molybdän)-Cadmium-1-Cadmiumacetat. A. Rosenheim, G. Abel, R. Lewy, 197, 189.
- 2-Pyridin-4-Rhodanato-Molybdän-(1-Cadmium-1-hydroxyd-4-Ammoniak). A. Rosenheim, G. Abel, R. Lewy, 197, 189.
- 2-Pyridin-4-Rhodanato-Molybdän-Guanidinium-1-Guanidin. A. Rosenheim, G. Abel, R. Lewy, 197, 189.
- 2-Pyridin-4-Rhodanato-Molybdän-Hexamethylenetetrammonium. A. Rosenheim, G. Abel, R. Lewy, 197, 189.
- 2-Pyridin-4-Rhodanato-Molybdän-(1-Kupfer-1-hydroxyd-4-Ammoniak). A. Rosenheim, G. Abel, R. Lewy, 197, 189.
- 2-Pyridin-4-Rhodanato-Molybdän-Pyridinium-2-Hydrat. A. Rosenheim, G. Abel, R. Lewy, 197, 189.
- 2-Pyridin-4-Rhodanato-Molybdän-Pyridinium-1-Pyridin. A. Rosenheim, G. Abel, R. Lewy, 197, 189.
- 2-Pyridin-4-Rhodanato-Molybdän-Pyridinium-1-Pyridin-1-Ammoniumacetat. A. Rosenheim, G. Abel, R. Lewy, 197, 189.
- 2-Pyridin-4-Rhodanato-Molybdän-Pyridinium-1-Pyridin-1-Kaliumacetat. A. Rosenheim, G. Abel, R. Lewy, 197, 189.
- 2-Pyridin-4-Rhodanato-Molybdänsäure-6-Hydrat-(2-Hydrat). A. Rosenheim, G. Abel, R. Lewy, 197, 189.
- 2-Pyridin-4-Rhodanato-Molybdän-Thallium-1-Thalliumhydroxyd (Tl^{I}). A. Rosenheim, G. Abel, R. Lewy, 197, 189.
- 2-Pyridin-4-Rhodanato-Molybdän-(1-Zink-1-hydroxyd). A. Rosenheim, G. Abel, R. Lewy, 197, 189.
- 2(2-Pyridin-4-Rhodanato-Molybdän)-Zink-1-Zink-2-hydroxyd. A. Rosenheim, G. Abel, R. Lewy, 197, 189.
- 3-Pyridin-3-Bromo-Molybdän. A. Rosenheim, G. Abel, R. Lewy, 197, 189.
- 3-Pyridin-3-Chloro-Molybdän. A. Rosenheim, G. Abel, R. Lewy, 197, 189.
- 3-Pyridin-3-Rhodanato-Molybdän. A. Rosenheim, G. Abel, R. Lewy, 197, 189.

- Molybdän-3-Ammonium-6-chlorid** (Mo^{III}). A. Rosenheim, G. Abel, R. Lewy, 197, 189.
- Molybdän-3-Ammonium-6-rhodanid** (Mo^{III}). Verh. geg. Pyridin. A. Rosenheim, G. Abel, R. Lewy, 197, 189.
- Molybdän-2-arsenid**. Darst., D. E. Heinerth, W. Biltz, 198, 168.
- Molybdän-3-bromid**. Darst., Verh. geg. NH_3 u. Amine. A. Rosenheim, G. Abel, R. Lewy, 197, 189.
- Molybdän-3-chlorid**. Darst., Verh. geg. NH_3 u. Amine. A. Rosenheim, G. Abel, R. Lewy, 197, 189.
- Molybdän-6-fluorid**. D., Kp., Smp., Dampfdruck, Sublimationswärme. O. Ruff, E. Ascher, 196, 413.
- Molybdän-4-Methylammonium-7-chlorid** (Mo^{III}). A. Rosenheim, G. Abel, R. Lewy, 197, 189.
- Molybdän-2-phosphid**. Darst., D. E. Heinerth, W. Biltz, 198, 168.
- Molybdän-3-Pyridinium-6-rhodanid-3-Pyridin** (Mo^{III}). A. Rosenheim, G. Abel, R. Lewy, 197, 189.
- Isopoly-Molybdänsäuren**. Mol.-Geww. b. versch. pH , best. a. d. Dialysenkoeff. H. u. W. Brintzinger, 196, 55.
- 3 Molybdationen**. Existenzgeb. i. Molybdatlsgg., best. a. d. Dialysenkoeff. H. u. W. Brintzinger, 196, 55.
- 6 Molybdationen**. Existenzgebiet i. Molybdatlsgg., best. a. d. Dialysenkoeff. H. u. W. Brintzinger, 196, 55.
- 12 Molybdationen**. Existenzgebiet i. Molybdatlsgg., best. a. d. Dialysenkoeff. H. u. W. Brintzinger, 196, 55.

N.

- Natrium**. Ursache v. Bestrahlungsfärbungen i. Silicatgläsern. J. Hoffmann, 197, 29.
- Natriumacetat**. Lösl. u. Aktivität v. Silberacetat u. -benzoat i. s. Lsgg. E. Larssen, B. Adell, 196, 354.
- Natriumazid**. Rk. m. Natriumnitrat unter Bldg. v. Na_2O . E. Zintl, H. H. v. Baumbach, 198, 88.
- Natriumbromid**. Mischkristalle m. KBr od. LiBr . Entmischung. G. Tammann, A. Ruppelt, 197, 65.
- Natriumcarbonat**. Einw. s. Lsgg. a. Quarz. F. W. Meier, L. Schuster, 196, 220.
- Natriumchlorat**. Einfl. a. d. Rk.-mechanismus d. Fe^{III} -J'-rk. A. v. Kiss, I. Bossányi, 198, 102.
- Natriumchlorid**. Einfl. a. Rk.-geschw. u. Rk.-mechanismus d. Fe^{III} -J'-rk. A. v. Kiss, I. Bossányi, 198, 102.
- Entmischung s. Mischkristalle. G. Tammann, A. Ruppelt, 197, 65.
- Leitverm., el. u. Elektrolyse i. festem Zustand. C. Tubandt, H. Reinhold, G. Liebold, 197, 225.
- Natrium-hypo-chlorit**. Bldg. b. Einw. v. Chlor auf Na_2O ? Rk. m. Na_2O . E. Zintl, H. H. v. Baumbach, 198, 88.
- Natriumfluorid**. Leitverm., el. u. Elektrolyse i. festen Zustand. C. Tubandt, H. Reinhold, G. Liebold, 197, 225.
- Natriumjodid**. Mischkristalle m. KJ ; Entmischung. G. Tammann, A. Ruppelt, 197, 65.
- Natriumnitrat**. Einfl. a. d. Rk.-mechanismus d. Fe^{III} -J'-rk. A. v. Kiss, I. Bossányi, 198, 102.
- Einw. a. Natriumazid unter Bldg. v. Na_2O . E. Zintl, H. H. v. Baumbach, 198, 88.
- Lösl. u. Aktivität v. Silberacetat u. -benzoat i. s. Lsgg. E. Larssen, B. Adell, 196, 354.
- Zustandsdiagramm d. Gemische m. Kaliumnitrat; Entmischung ihrer Mischkristst. G. Tammann, A. Ruppelt, 197, 65.
- Natriumnitrit**. Bldg. b. Einw. v. Stickstoff-1-oxyd auf Natriumoxyd. E. Zintl, H. H. v. Baumbach, 198, 88.
- 2-Natrium-1-hydro-nitrit**, Na_2NO_2 . Darst. a. Natriumoxyd u. NO ; Zerfall i. Nitrit u. Hyponitrit. E. Zintl, H. H. v. Baumbach, 198, 88.

- 2-Natrium-1-hypo-nitrit.** Darst. a. Natriumoxyd u. NO. Best., maßanalyt. E. Zintl, H. H. v. Baumbach, 198, 88.
- 2-Natrium-1-oxyd.** Darst., Röntgenogramm, Kristallgitter, Verh. geg. O₂, Cl₂, NO. E. Zintl, H. H. v. Baumbach, 198, 88.
- 2-Natrium-2-oxyd.** Darst. aus Na₂O u. O₂; Bldg. a. NaOCl u. Na₂O. E. Zintl, H. H. v. Baumbach, 198, 88.
- Natrium-meta-phosphat.** Elektrolyse u. Zers.-spanng. d. WO₃-halt. Schmelze. H. Hartmann, F. Ebert, O. Bretschneider, 198, 116.
- Natrium-meta-phosphat.** Schmelzdiagramm d. Gemische m. Kalium-meta-phosphat. G. Tammann, A. Ruppelt, 197, 65.
- Natrium-pyro-phosphat.** Elektrolyse u. Zers.-spanng. d. WO₃-halt. Schmelze. H. Hartmann, F. Ebert, O. Bretschneider, 198, 116.
- Natriumsilicofluorid.** Hydrolyse. P. Kubelka, V. Přistoupil, 197, 391.
- Natriumthiosulfat-5-Hydrat.** Rk. d. Hydrats u. d. Entwässerungsprodd. m. Jod. H. Carlsohn, F. Werner, 197, 167.
- Natriumwolframat.** Dialysenkoeff. u. Mol.-Gew. d. *Isopoly*-Wolframationen s. sauren Lsgg. H. u. W. Brintzinger, 196, 55.
- 2-Natrium-1-wolframat.** Leitverm., el. d. Schmelze u. d. Verbb. i. Syst. Na₂O-WO₃. V. Spitzin, Al. Tscherepneff, 198, 276.
- 2-Natrium-2-wolframat.** Leitverm., el., d. Schmelze. V. Spitzin, Al. Tscherepneff, 198, 276.
- Natrium-para-wolframat.** Leitverm., el., d. Schmelze. V. Spitzin, Al. Tscherepneff, 198, 276.
- Neutralsalzwirkung** a. d. Rk.-geschw. zw. Fe⁺⁺⁺ u. J' i. konz. Lsgg. Á. v. Kiss, I. Bossányi, 198, 102.
- Nickel-2-chlorid.** Rk. m. festem CaO. J. A. Hedvall, E. Garping, N. Lindekrantz, L. Nelson, 197, 399.
- Nickelhalogenide.** Rkk. m. festen Erdalkalihalogeniden. I. A. Hedvall, E. Garping, N. Lindekrantz, L. Nelson, 197, 399.
- Nickel-1-oxyd.** Schmelzdiagramm d. Gemische m. Zirkonoxyd. H. v. War-tenberg, W. Gurr, 196, 374.
- 2-Nickel-1-phosphid.** Bldg. a. Ni⁺⁺-lsg. u. *Hypo*-Phosphit; Verh. geg. SS. R. Scholder, H. Heckel, 198, 329.
- 5-Nickel-2-phosphid.** Bldg. a. Ni⁺⁺-lsgg. u. *Hypo*-Phosphit; Verh. geg. SS. R. Scholder, H. Heckel, 198, 329.
- Nickelsalze.** Rk. ihrer Lsg. m. *Hypo*-Phosphit unter Bldg. v. Phosphiden. R. Scholder, H. Heckel, 198, 329.
- Nickelsulfid.** Lösl., Lichtabsorption v. Kolloidlsgg. A. Mickwitz, 196, 113.
- Nickel-1-Hydro-1-hydroxy-1-sulfid.** Lösl. A. Mickwitz, 196, 113.
- Niob.** Kristallgitter, D.; Neubest. M. C. Neuburger, 197, 219, 428.
- Niobarsenid.** Darst., D. E. Heinerth, W. Biltz, 198, 168.
- Niob-1-carbid.** Darst. C. Agte, K. Moers, 198, 233.
- 2-Niob-5-oxyd.** Rkk. m. BaO, SrO, CaO, MgO, ZnO, CuO sowie BaCO₃, SrCO₃, CaCO₃ i. festem Zustand; Erhitzungslinien d. Gemische; Analyse d. Rk.-prodd. W. Jander, H. Frey, 196, 321.
- Niob-1-phosphid.** Darst., D. E. Heinerth, W. Biltz, 198, 168.
- Nitride** v. Titan, Zirkon, Tantal, Reindarst. nach Sinterverf.; Smpp. C. Agte, K. Moers, 198, 233.
- v. Zirkon, Titan, Vanadin, Tantal; Darst. nach Aufwachsverf.; Leitverm., el., Smpp. K. Moers, 198, 233.
- Nullpunktsvolumen** d. Elemente. A. Sapper, W. Biltz, 198, 184.
- d. Elemente. W. Biltz, K. Meisel, 198, 191.

O.

- Opaleszenz** v. Mischkristst. d. Alkalihalogenide vor Entmischung. G. Tammann, A. Ruppelt, 197, 65.
- Organische Farbstoffe.** Adsorption an Zinkoxyd verschiedener Herstellung. G. F. Hüttig, W. Neuschul, 198, 219.
- Oxalat** v. Ammonium; Fällung m. CaCl₂, Rk.-mechanismus. Z. Karaoglanov, B. Sagortschev, 198, 352.

Oxyde. Adsorptionsverm. f. org. Farbstoffe. G. F. Hüttig, W. Neuschul, 198, 219.

Oxyde, feuerfeste. Schmelzdiagramme ihrer bin. Gemische. H. v. Wartenberg, W. Gurr, 196, 374.

P.

Palladium-2-fluorid. Röntgenogramm, D., Kristallstruktur. F. Ebert, 196, 395.

Palladium-3-fluorid. Röntgenogramm, D., Kristallstruktur. F. Ebert, 196, 395.

Paragenese d. Verbb. i. Syst.: $\text{MgSO}_4 + \text{K}_2(\text{NO}_3)_2 \rightleftharpoons \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + \text{K}_2\text{SO}_4$. A. Benrath, A. Sichelschmidt, 197, 113.

Phasenlehre. Graph. Darst. v. Mehrstoffgemischen b. phasentheoret. Untersuchungen. E. Jänecke, 196, 337.

Phenolphthalein. Dielektrizitätskonst., Leitverm. G. Tammann, W. Boehme, 197, 1.

o-Phenylendiamin. Komplexverbb. m. Zinkhalogeniden; Bldgs.- u. Lsgs.-wärme, Konst. W. Hieber, H. Appel, 196, 193.

Phenylmilchsäure. Rk.-ordnung m. Brom. W. V. Bhagwat, N. R. Dhar, 197, 383.

Meta-Phosphat v. Natrium; Elektrolyse d. WO_3 -halt. Schmelze. H. Hartmann, F. Ebert, O. Bretschneider, 198, 116.

Pyro-Phosphat v. Natrium; Elektrolyse d. WO_3 -halt. Schmelze. H. Hartmann, F. Ebert, O. Bretschneider, 198, 116.

Phosphide v. Ni u. Co; Bldg. b. Einw. v. Hypo-Phosphit auf Ni^{2+} - u. Co^{2+} -Lsgg. R. Scholder, H. Heckel, 198, 329.

Hypo-Phosphit. Einw. a. Nickel- u. Kobaltsalze unter Bldg. v. Phosphiden. Rk.-mechanismus. R. Scholder, H. Heckel, 198, 329.

Phosphor (weiß). D. b. tiefen Tempp. A. Sapper, W. Biltz, 198, 184.

Phosphor-3-hydrid. Verbb. m. Aluminiumhalogeniden; Einw. a. Berylliumhalogenide. R. Hölte, F. Meyer, 197, 93.

Hypo-Phosphorsäure. Einw. a. Nickel- u. Kobaltsalze unter Bldg. v. Phosphiden. Rk.-mechanismus. R. Scholder, H. Heckel, 198, 329.

Meta-Phosphorsäure. Elektrolyse d. WO_3 -halt. Schmelze. H. Hartmann, F. Ebert, O. Bretschneider, 198, 116.

Phosphorwasserstoff s. Phosphorhydrid.

Photochemie d. Zerfalls v. Kobalt-Kaliumoxalat u. Kobalt-Natriumnitrit. W. V. Bhagwat, N. R. Dhar, 197, 18.

Photochemisches Äquivalenzgesetz. Anwdg. a. d. Zerfall v. Kobalt-Kaliumoxalat u. Kobalt-Natriumnitrit. W. V. Bhagwat, N. R. Dhar, 197, 18.

Photochemische Reaktionen. Rk.-geschw.; Bezz. z. Lichtabsorption. A. K. Bhattacharya, N. R. Dhar, 196, 26.

Platin, kolloides. Einfl. a. d. E.M.K. d. Wasserstoffelektrode. V. Čupr, O. Viktorin, 198, 363.

Platin-1-bromid-1-Dimethyldisulfid. P. Ch. Rây, S. Ch. S. Gupta, 198, 53.

5-Platin-1-chlorid-4-Dimethyldisulfid-3-Benzylamin. P. Ch. Rây, S. Ch. S. Gupta, 198, 53.

5-Platin-1-chlorid-4-Dimethyldisulfid-1-Benzylamin-8-Brom. P. Ch. Rây, S. Ch. S. Gupta, 198, 53.

Platin-1-chlorid-1-Dimethyldisulfid-1-Hydrat. P. Ch. Rây, S. Ch. S. Gupta, 198, 53.

5-Platin-1-chlorid-4-Dimethyldisulfid-3-Isoamylamin. P. Ch. Rây, S. Ch. S. Gupta, 198, 53.

5-Platin-1-chlorid-4-Dimethyldisulfid-3-Pyridin. P. Ch. Rây, S. Ch. S. Gupta, 198, 53.

Platinverbindungen, komplexe. P. Ch. Rây, S. Ch. S. Gupta, 198, 53.

Polymorphie v. Bleioxyd. G. F. Hüttig, B. Steiner, 197, 257.

— Rolle d. Umwandlg. b. Rkk. zw. festen Stoffen. J. A. Hedvall, E. Garping, N. Lindekrantz, L. Nelson, 197, 399.

- Polymorphie v. Wolfram.** H. Hartmann, F. Ebert, O. Bretschneider, 198, 116.
Polythermen d. Lösl. i. Syst.: $\text{MgSO}_4 + \text{K}_2(\text{NO}_3)_2 \rightleftharpoons \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + \text{K}_2\text{SO}_4$. A. Benrath, A. Sichelschmidt, 197, 113.
Potential, galvanisches. App. z. Mess. m. Elektronenröhrenvoltmeter. V. Čupr, O. Viktorin, 198, 363.
 — d. Wasserstoffelektrode; Untersuchung über die Konstanz. V. Čupr, O. Viktorin, 198, 363.
 — d. Zersetzung v. Phosphatschmelzen m. WO_3 . H. Hartmann, F. Ebert, O. Bretschneider, 198, 116.
Proton. Bezz. z. Zustandsgleich. d. vollkommenen Gases. R. D. Kleeman, 196, 284.
Pyridin. Komplexverb. m. Zinkhalogeniden; Bldgs.- u. Lsgs.-wärme; Konst. W. Hieber, H. Appel, 196, 193.

Q.

- Quarz.** Bestrahlungsfärbungen; natürl. Färbungen. J. Hoffmann, 197, 29.
 — Lösl. i. Wasser, Salzsäure, Na_2CO_3 -lsgg. F. W. Meier, L. Schuster, 196, 220.
Quarz, natürlicher. Färbg. als Amethyst u. Rauchquarz; Verh. b. Erhitzen u. b. Bestrahlung. J. Hoffmann, 196, 225.
Quarzglas. Bestrahlungsfärbungen. J. Hoffmann, 197, 29.
Quecksilber. D. b. tiefen Temp. A. Sapper, W. Biltz, 198, 184.
Quellung v. Gelatine i. Ammoniak. W. Biltz, O. Rahlfs, 197, 313.

R.

- Radiumstrahlen.** Einw. a. Glas u. Quarz; chem. Ursache d. Färbungen. J. Hoffmann, 197, 29.
Rauchquarz. Ursache d. Färbung; Verh. b. Erhitzen u. Bestrahlung, Analyse, Fluoreszenz. J. Hoffmann, 196, 225.
Raumerfüllung d. Elemente b. Nullpunkt. W. Biltz, K. Meisel, 198, 191.
Reaktionen, chemische, zw. festen Stoffen b. höherer Temp. W. Jander, H. Frey, 196, 321.
 — zw. festen Stoffen; Rolle d. Ionen u. d. kristallograph. Umwandlungen. J. A. Hedvall, E. Garping, N. Lindekrantz, L. Nelson, 197, 399.
Reaktionen, photochemische. Rk.-geschwindigkeit; Bezz. z. Lichtabsorption. A. K. Bhattacharya, N. R. Dhar, 196, 26.
Reaktionsgeschwindigkeit d. Aufnahme v. Sauerstoff durch NO_2 - HNO_3 -lsgg. A. Klemenc, J. Rupp, 198, 57.
 — d. Bldg. v. UO_3 - V_2O_5 -Komplexen aus UO_3 - u. V_2O_5 -solen. V. A. Kargin, 198, 79.
 — zw. Halogenen u. Oxysäuren. W. V. Bhagwat, N. R. Dhar, 197, 383.
 — zw. Jod- u. Eisen (Fe^{+++})-ionen; Neutralsalzwirkg. i. konz. Lsg. A. v. Kiss, I. Bossányi, 198, 102.
 — d. Oxydation v. Bromiden u. Chloriden durch H_2CrO_4 - H_2SO_4 -gemische. M. Bobtelsky, R. Rosowskaja-Rossienskaja, 197, 147.
 — d. Zerfalls v. *Hypo*-Bromigsäure i. Dunkeln. F. Pollak, E. Doktor, 196, 89.
 — d. Zerfalls v. Methanol durch ZnO . G. F. Hüttig, I. Fehér, 197, 129; G. F. Hüttig, O. Kostelitz, I. Fehér, 198, 206.
Reaktionskinetik photochem. Rkk.; Einfl. d. Lichtabsorption. A. K. Bhattacharya, N. R. Dhar, 196, 26.
 — d. Zerfalls v. *Hypo*-Bromigsäure i. Dunkeln. F. Pollak, E. Doktor, 196, 89.
Reaktionsmechanismus d. Einw. v. *Hypo*-Phosphiten a. Co^{++} - u. Ni^{++} -lsgg. unter Bldg. v. Phosphiden. R. Scholder, H. Heckel, 198, 329.
 — v. Fällungsvorgängen. Z. Karaoglanov, B. Sagortschev, 198, 352.
 — zw. Jod- u. Eisen (Fe^{+++})-ionen; Neutralsalzwirkg. i. konz. Lsg. A. v. Kiss, I. Bossányi, 198, 102.
 — d. Katalyse d. Zerfalls v. Wasserdampf an Kohle. B. Neumann, C. Kröger, E. Fingas, 197, 321.

- Reaktionsmechanismus** photochemischer Rkk. W. V. Bhagwat, N. R. Dhar, 197, 18.
- d. Zerfalls v. *Hypo*-Bromigsäure i. Dunkeln. F. Pollak, E. Doktor, 196, 89.
- Reaktionsordnung** zw. Halogenen u. Oxysäuren. W. V. Bhagwat, N. R. Dhar, 197, 383.
- photochemischer Reaktionen. W. V. Bhagwat, N. R. Dhar, 197, 18.
- Reduktionsmittel.** Einw. a. Rheniumsalzlsagg. G. Heyne, K. Moers, 196, 129.
- Reibung, innere** s. Zähigkeit.
- Per-Rhenat.** Best. als Thallium-*per*-rhenat. F. Krauss, H. Steinfeld, 197, 52.
- Red. zu Metall. G. Heyne, K. Moers, 196, 129.
- Rhenium.** Best. als Thallium-*per*-rhenat. F. Krauss, H. Steinfeld, 197, 52.
- Darst. a. s. Verbb., Kristallstruktur, D., Zugfestigkeit, Dehnung, Ausdehnung, Smp., Leitverm., el., Elektronenemission, Spektrum, chem. Verhalten, Nachweis. C. Agte, H. Alterthum, K. Becker, G. Heyne, K. Moers, 196, 129.
- Fällg. als Sulfid. G. Heyne, 197, 224.
- Rheniumchloride.** Red. zu Metall an glühenden Drähten. K. Moers, 196, 129.
- Rheniumdraht.** K. Moers, 196, 129.
- Rheniumsulfid.** Red. zu Metall. G. Heyne, K. Moers, 196, 129.
- Rheniumverbindungen.** Red. zu Metall. G. Heyne, K. Moers, 196, 129.
- Rhodium-3-fluorid.** Röntgenogramm, D., Kristallstruktur. F. Ebert, 196, 395.
- Ricinusöl.** Scheinbare Volumenänderungen b. tiefen Tempp. und unter Druck, bedingt durch Anwachsen d. Zähigkeit. G. Tammann, A. Pape, 197, 90.
- Röntgenogramm** v. Bariumoxyd u. s. Hydraten. G. F. Hüttig, A. Arbes, 196, 403.
- v. Bleioxyd u. Bleioxyd-Hydrat. G. F. Hüttig, B. Steiner, 197, 257.
- v. Eisenoxyd-Hydraten. G. F. Hüttig, H. Möldner, 196, 177.
- d. Fluoride v. Fe, Co, Rh, Pd. F. Ebert, 196, 395.
- v. Natriumoxyd. E. Zintl, H. H. v. Baumbach, 198, 88.
- v. Rhenium. K. Becker, 196, 129.
- v. Strontiumbromid-6-Hydrat. Z. Herrmann, 196, 79.
- v. Strontiumjodid-, Calciumchlorid- u. Calciumbromid-6-Hydrat. Z. Herrmann, 197, 212.
- v. *Ortho*-Titanaten d. Mg, Co, Zn, Mn. S. Holgersson, A. Herrlin, 198, 69.
- v. α - u. β -Wolfram. H. Hartmann, F. Ebert, O. Bretschneider, 198, 116.
- Rosten** v. Eisen unter Bldg. v. Fe_3O_4 . C. Carius, 197, 254.
- Rubidiumthiosulfat-2-Hydrat.** Darst., Rk. d. Hydrats u. d. Entwässerungsprodd. m. Jod. H. Carlsohn, F. Werner, 197, 167.
- Rhythmische Fällung (Liesegangringe).** Bezz. z. d. Adsorption v. Ionen u. Solen an Niederschlägen. A. C. Chatterji, S. C. Varma, 196, 247.

S.

- Oxy-Säuren, organische.** Rk.-ordnung m. Halogenen. W. V. Bhagwat, N. R. Dhar, 197, 383.
- Salicin.** Dielektrizitätskonst., Leitverm. G. Tammann, W. Boehme, 197, 1.
- Salpetersäure.** Best., gasanalyt., neben Bromsauerstoffsäuren. F. Pollak, E. Doktor, 196, 89.
- Rk.-geschw. d. Sauerstoffaufnahme ihrer Gemische m. NO_2 . A. Klemenc, J. Rupp, 198, 57.
- Salzpaar, reziprokes.** $\text{MgSO}_4 + \text{K}_2(\text{NO}_3)_2 \rightleftharpoons \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + \text{K}_2\text{SO}_4$, Löslichkeitsverhältnisse. A. Benrath, A. Sichelschmidt, 197, 113.
- Sauerstoff.** Einw. a. Rhenium. K. Moers, 196, 129.
- Rk.-geschw. d. Aufnahme durch NO_2 - HNO_3 -lsgg. A. Klemenc, J. Rupp, 198, 57.
- Verh. geg. Na_2O . E. Zintl, H. H. v. Baumbach, 198, 88.

- Sauerstoff-2-fluorid.** Bldgs.-wärme. O. Ruff, W. Menzel, 198, 375.
 — Dampfdruck, Kp., D., Lösl., chem. Rkk. physiol. Wirkg. O. Ruff, W. Menzel, 198, 39.
- Sauerstoff-4-fluorid.** Bldgs.-möglichkeit neben OF_2 . O. Ruff, W. Menzel, 198, 39.
- Schmelzdiagramm v. Berylliumoxyd-Zirkonoxyd.** O. Ruff, F. Ebert, H. v. Wartenberg, 196, 335.
 — d. bin. Gemische v. Zirkonoxyd m. anderen Oxyden. H. v. Wartenberg, W. Gurr, 196, 374.
 — d. Syst. Aluminiumoxyd-Chromoxyd-Magnesiumoxyd. K. J. A. Bonthron, R. Durrer, 198, 141.
- Schmelzflächen i. Syst. Aluminiumoxyd-Chromoxyd-Magnesiumoxyd.** K. J. A. Bonthron, R. Durrer, 198, 141.
- Schmelzpunkt v. Aluminiumhalogenid-Phosphinverb. R. Höltje, F. Meyer 197, 93.**
 — d. Carbide, Nitride, Boride v. Zr, Hf u. Ta. K. Moers, 198, 233.
 — d. Elemente, Bezz. z. Ausdehnungskoeff. W. Klemm, 198, 178.
 — v. Kalium-Natriumnitratgemischen u. KPO_3 - NaPO_3 -gemischen. G. Tammann, A. Ruppelt, 197, 65.
 — d. Nitride v. Ti, Zr u. Ta sowie d. Gemische TiC - TiN u. TaC - TaN . C. Agte, K. Moers, 198, 233.
 — v. Oxyden. H. v. Wartenberg, W. Gurr, 196, 374.
 — v. Rhenium. C. Agte, G. Heyne, K. Moers, 196, 129.
 — v. SiF_4 , MoF_6 u. WF_6 . O. Ruff, E. Ascher, 196, 413.
- Schmelzpunktsenergie d. Elemente; Bez. z. Smp. Z. Herrmann, 198, 204.**
- Schönit s. Magnesium-2-Kalium-2-sulfat-4-Hydrat.**
- Schwefel.** Einfl. v. elektr. Entladungen a. d. Dampf, Bldg. v. S_3 ? R. Schwarz, P. Royen, 196, 1.
- Schwefel (rhombisch).** D. b. tiefen Tempp. A. Sapper, W. Biltz, 198, 184.
- Schwefel, vulkanischer.** Zusammensetzung. W. Geilmann, W. Biltz, 197, 422.
- Schwefelsäure.** Einfl. a. d. Rk.-geschw. d. Oxydation v. Bromiden u. Chloriden durch Chromsäure. M. Bobtelsky, R. Rosowskaja-Rossienskaja, 197, 147.
 — Fällung m. BaCl_2 od. PbCl_2 ; Chlorgehalt d. Ndschlg. Z. Karaoglanov, B. Sagortschev, 198, 352.
 — Lsgs.-verm. f. Kupferselenit u. Kupferselenide. W. Geilmann, Fr. W. Wrigge, 197, 353.
- Schwefelwasserstoff.** Einfl. a. d. Auflsgs.-geschw. v. Mg u. Zn i. HCl K. Jableczyński, J. Maczkowska, 197, 292.
- Selen.** Dielektrizitätskonst., Leitverm. G. Tammann, W. Boehme, 197, 1.
- Selen-2-oxyd.** Einfl. a. d. Nachw. v. Ge. W. Geilmann, K. Brüniger, 196, 312.
- Selenzelle als Colorimeter; Anwdg. z. Mess. d. Lichtabsorption kolloider NiS u. CoS -lsgg. A. Mickwitz, 196, 113.**
- Seltene Erden s. Erden, seltene.**
- Siedepunkt v. Sauerstoff-2-fluorid.** O. Ruff, W. Menzel, 198, 39.
 — v. SiF_4 , MoF_6 u. WF_6 . O. Ruff, E. Ascher, 196, 413.
 — v. Stickstofffluoriden. O. Ruff, L. Staub, 198, 32.
 — v. Stickstoff-3-fluorid. O. Ruff, 197, 273.
- Silber.** Bldg. aus Ag_2F b. Erhitzen. R. Scholder, K. Traulsen, 197, 57.
- Silberacetat.** Lösl. u. Aktivität i. konz. Salzlsgg. E. Larsson, B. Adell, 196, 354.
- Silberbenzoat.** Lösl. u. Aktivität i. konz. Salzlsgg. E. Larsson, B. Adell, 196, 354.
- Silberbromid.** Rk. m. festem BaO . J. A. Hedvall, E. Garping, N. Lindekrantz, L. Nelson, 197, 399.
- Silberchlorid.** Rk. m. festem BaO . J. A. Hedvall, E. Garping, N. Lindekrantz, L. Nelson, 197, 399.
- Silberhalogenide.** Rkk. m. festen Erdalkalioxyden. J. A. Hedvall, E. Garping, N. Lindekrantz, L. Nelson, 197, 399.

- Silberjodid. Diffusion geg. festes Bleijodid. C. Tubandt, H. Reinhold, G. Liebold, 197, 225.
- Rk. m. festem BaO. J. A. Hedvall, E. Garping, N. Lindekrantz, L. Nelson, 197, 399.
- Silber-1-ferrit. Darst. a. *Meta*-Eisenhydroxyd. A. Krause, K. Pilawski, 197, 301.
- 3-Silber-1-Hydro-4-ferrit. Darst. a. *Ortho*-Eisenhydroxyd. A. Krause, K. Pilawski, 197, 301.
- Silber-1-fluorid. Elektrolyse s. Lsg. unter Bldg. v. Ag_2F . — Bldg. aus Ag_2F . — Zers. durch H_2O -Dampf. R. Scholder, K. Traulsen, 197, 57.
- 2-Silber-1-fluorid. Darst. durch Elektrolyse; Zerfall b. Erhitzen. R. Scholder, K. Traulsen, 197, 57.
- Silberselenid. Trenng. v. Silberselenit. Fr. W. Wrigge, 197, 369.
- Silberselenit. Lösl. i. Ammoniak usw., Trenng. v. Silberselenid u. d. Kupferseleniden. Fr. W. Wrigge, 197, 369.
- Silicat v. Aluminium (Ton); Verh. b. Chlorieren m. Cl_2 od. HCl . V. J. Spitzin, O. W. Gwosdewa, 196, 289.
- v. Aluminium; Verh. v. Kaolin b. Erhitzen, Entwässerung, Mullitbldg. R. Schwarz, W. Klös, 196, 213.
- Silicatgläser. Dielektrizitätskonst. G. Tammann, W. Boehme, 197, 1.
- Verh. geg. Radiumstrahlung u. ultraviolettes Licht; chem. Ursachen d. Färbung. J. Hoffmann, 197, 29.
- Silicium-2-Ammonium-3-brenzcatechinat-9-Hydrat. A. Rosenheim, B. Raibmann, G. Schendel, 196, 160.
- Silicium-2-Ammonium-3-protocatechualdehydat-8-Hydrat. A. Rosenheim, B. Raibmann, G. Schendel, 196, 160.
- Silicium-1-Barium-3-brenzcatechinat-1-Brenzcatechin-17-Hydrat. A. Rosenheim, B. Raibmann, G. Schendel, 196, 160.
- Silicium-1-carbid. Darst. nach Aufwachsverf., Leitverm., el. K. Moers, 198, 233.
- Silicium-4-chlorid. Bldg. b. Chlorieren v. Ton m. Cl_2 od. HCl ohne od. mit C-zusatz. V. J. Spitzin, O. W. Gwosdewa, 196, 289.
- Silicium-1-Dimethylanilinium-1-Hydro-3-brenzcatechinat. A. Rosenheim, B. Raibmann, G. Schendel, 196, 160.
- Silicium-4-fluorid. D., Kp., Smp., Dampfdruck, Sublimationswärme. O. Ruff, E. Ascher, 196, 413.
- Silicium-2-Hydro-6-fluorid. Hydrolysengleichgew. P. Kubelka, V. Přistoupil, 197, 391.
- Silicium-2-Guanidinium-3-brenzcatechinat-7-Hydrat. A. Rosenheim, B. Raibmann, G. Schendel, 196, 160.
- Siliciumhydroxyd s. auch Silicium-2-oxyd-Hydrat u. Kieselsäure.
- Silicium-2-Kalium-3-brenzkatechinat-8-Hydrat. A. Rosenheim, B. Raibmann, G. Schendel, 196, 160.
- Silicium-2-oxyd. Gleichgew., het., d. Rk.: $\text{SiO}_2 + 4\text{H}^+ + 6\text{F}^- \rightleftharpoons \text{SiF}_6^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$. P. Kubelka, V. Přistoupil, 197, 391.
- Schmelzdiagramm d. Gemische m. Zirkonoxyd. H. v. Wartenberg, W. Gurr, 196, 374.
- Überführung i. SiCl_4 durch HCl od. Cl_2 . V. J. Spitzin, O. W. Gwosdewa, 196, 289.
- Silicium-2-oxyd (Quarz). Angreifbarkeit durch W., Chlorwasserstoff u. Na_2CO_3 -lsgg. F. W. Meier, L. Schuster, 196, 220.
- Silicium-2-oxyd-0,5-Hydrat. Dampfdruck, Bldgs.-wärme. P. A. Thiessen, O. Koerner, 197, 307.
- Silicium-2-oxyd-1-Hydrat. Dampfdruck, Bldgs.-wärme. P. A. Thiessen, O. Koerner, 197, 307.
- Silicium-2-oxyd-1,5-Hydrat. Dampfdruck, Bldgs.-wärme. P. A. Thiessen, O. Koerner, 197, 307.

- Silicium-2-oxyd-2-Hydrat.** Dampfdruck, Bldgs.-wärme. P. A. Thiessen, O. Koerner, 197, 307.
- Silicium-1-Pyridinium-1-Hydro-3-brenzcatechinat.** A. Rosenheim, B. Raibmann, G. Schendel, 196, 160.
- Silicofluoridion.** Hydrolysengleichgew. P. Kubelka, V. Přistoupil, 197, 391.
- Spektralanalyse.** Absorptionsspektrum v. UO_3 - u. V_2O_5 -solen u. UO_3 - V_2O_5 -Komplexen. V. A. Kargin, 198, 79.
- Emissionsspektrum v. Germanium z. Nachw. nach Anreicherung. W. Geilmann, K. Brünger, 196, 312.
- Emissionsspektrum v. Rhenium; Anwdg. z. Nachweis. G. Heyne, K. Moers, 196, 129.
- Stärke.** Abbau durch Diastase; Mol.-Geww. d. Abbauprodd., best. a. d. Dialysenkoeff. H. u. W. Brintzinger, 196, 50.
- Stickstoff.** Einfl. a. d. katalyt. Zerfall v. Methanol durch ZnO. G. F. Hüttig, I. Fehér, 197, 129.
- Einw. a. Mn u. Cr.; Bldgs.-wärme d. Nitride. B. Neumann, C. Kröger, H. Haebler, 196, 65.
- Stickstofffluoride.** Darst., Eigensch. O. Ruff, L. Staub, 198, 32.
- unbekannter Zusammensetzg. aus NH_3 u. F. O. Ruff, E. Hanke, 197, 395.
- Stickstoff-2-fluorid.** Bldg. b. Elektrolyse v. NH_4HF_2 . O. Ruff, L. Staub, 198, 32.
- Vers. z. Darst. O. Ruff, 197, 273.
- Stickstoff-3-fluorid.** Bldg. b. Elektrolyse v. NH_4HF_2 . O. Ruff, L. Staub, 198, 32.
- Bldg. a. Fluor u. Ammoniak. O. Ruff, E. Hanke, 197, 395.
- Bldgs.-wärme. O. Ruff, H. Wallauer, 196, 421.
- Reinigung, physik., chem. u. physiolog. Eigenschaften. O. Ruff, 197, 273.
- Stickstoff-5-fluorid.** Vers. z. Darst. O. Ruff, 197, 273.
- Stickstoff-1-fluorid-2-hydrid.** Bldg. b. Elektrolyse v. NH_4HF_2 ; Eigensch. O. Ruff, L. Staub, 198, 32.
- Stickstoff-2-fluorid-1-hydrid.** Bldg. b. Elektrolyse v. NH_4HF_2 ; Eigensch. O. Ruff, L. Staub, 198, 32.
- Stickstoff-1-oxyd.** Rk. m. Na_2O unter Bldg. v. Na_2NO_2 (Hydronitrit). E. Zintl, H. H. v. Baumbach, 198, 88.
- Stickstoff-2-oxyd.** Rk.-geschw. d. Aufnahme v. Sauerstoff durch s. Lsgg. i. HNO_3 . A. Klemenc, J. Rupp, 198, 57.
- Stille Entladung.** Einfl. a. d. Molekulargew. v. Schwefeldampf. R. Schwarz, P. Royen, 196, 1.
- Einw. a. Argon u. Wasserstoff; Bldg. v. H_3 ? R. Schwarz, P. Royen, 196, 11.
- β -Strahlen.** Einw. a. Gläser u. Quarz; chem. Ursachen d. Färbungen. J. Hoffmann, 197, 29.
- Einw. a. Quarzsorten. J. Hoffmann, 196, 225.
- γ -Strahlen.** Einw. a. Gläser; chem. Ursache d. Färbungen. J. Hoffmann, 197, 29.
- Strontiumbromid-6-Hydrat.** Röntgenogramm, Kristallgitter. Z. Herrmann, 196, 79.
- Strontiumcarbonat.** Rkk. m. Tantal- u. Nioboxyd i. festem Zustand; Erhitzungslinien d. Gemische. W. Jander, H. Frey, 196, 321.
- Strontiumchlorid-6-Hydrat.** Kristallstruktur. Z. Herrmann, 197, 339.
- Strontiumjodid-6-Hydrat.** Kristallstruktur, D. Z. Herrmann, 197, 212.
- Strontium-1-meta-niobat.** Bldg. a. d. Kompp. W. Jander, H. Frey, 196, 321.
- 4-Strontium-1-oxo-2-ortho-niobat.** Bldg. a. d. Kompp. W. Jander, H. Frey, 196, 321.
- Strontium-1-oxyd.** Rkk. m. Tantal- u. Nioboxyd i. festem Zustand; Erhitzungslinien d. Gemische; Bldg. v. Salzen. W. Jander, H. Frey, 196, 321.
- 4-Strontium-1-oxo-2-ortho-tantalat.** Bldg. a. d. Kompp. W. Jander, H. Frey, 196, 321.

- 2-Strontium-1-pyro-tantalat.** Bldg. a. d. Kompp. W. Jander, H. Frey, 196, 321.
Strontiumthiosulfat-5-Hydrat. Darst., Rk. d. Hydrats u. d. Entwässerungsprodd. m. Jod. H. Carlsohn, F. Werner, 197, 167.
Sublimationsdruck v. SiF_4 , MoF_6 u. WF_6 . O. Ruff, E. Ascher, 196, 413.
Sublimationswärme s. Wärmetönung d. Sublimation.
System, binäres, v. Aluminium-Chromoxyd, Aluminium-Magnesiumoxyd u. Chrom-Magnesiumoxyd. — Schmelzdiagramm. K. J. A. Bonthron, R. Durrer, 198, 141.
 — Bleioxyd-Wasser. G. F. Hüttig, B. Steiner, 197, 257.
Systeme, disperse. Dielektrizitätskonst. R. Fricke, L. Havestadt, 196, 120.
System, quaternäres. Graph. Darst. E. Jänecke, 196, 337.
System, quinäres. Graph. Darst. E. Jänecke, 196, 337.
System, ternäres, v. Aluminium-Chrom-Magnesiumoxyd; Schmelzdiagramm. K. J. A. Bonthron, R. Durrer, 198, 141.
 — Graph. Darst. E. Jänecke, 196, 337.

T.

- Tantalborid.** Vers. z. Darst. K. Moers, 198, 233.
Tantal-1-carbid. Darst., Leitverm., el. C. Agte, K. Moers, 198, 233.
Tantal-1-nitrid. Darst., Smp., Leitverm., el. C. Agte, K. Moers, 198, 233.
2-Tantal-5-oxyd. Rkk. m. BaO , SrO , CaOMgO , ZnO , CuO u. BaCO_3 , SrCO_3 , CaCO_3 i. festem Zustand; Erhitzungslinien d. Gemische; Analyse d. Rk.-prodd. W. Jander, H. Frey, 196, 321.
Tartrate. Einw. a. Berlinerblau. M. Kohn, 197, 289.
Thallium. Vork. i. vulk. Schwefel. W. Geilmann, W. Biltz, 197, 422.
Thallium-1-fluorid. Rk. m. festem BaO . J. A. Hedvall, E. Garping, N. Lindekrantz, L. Nelson, 197, 399.
Thalliumhalogenide (ThI). Rkk. m. Erdalkalioxyden i. festem Zustand. J. A. Hedvall, E. Garping, N. Lindekrantz, L. Nelson, 197, 399.
Thallium-per-rhenat (ThI). Darst., Lösl., Anwdg. z. Best. v. Rhenium. F. Krauss, H. Steinfeld, 197, 52.
Thiosulfate, feste. Rk. m. Jod. H. Carlsohn, F. Werner, 197, 167.
Thiozon, S_3 . Bldg. b. Einw. v. elektr. Entladungen auf Schwefeldampf. R. Schwarz, P. Royen, 196, 1.
Thorium-2-Ammonium-3-brenzcatechinat-5-Hydrat. A. Rosenheim, B. Raibmann, 196, 160.
3-Thorium-2-Ammonium-2-hydroxy-6-brenzcatechinat-10-Hydrat. A. Rosenheim, B. Raibmann, 196, 160.
2-Thorium-2-Guanidinium-4-hydroxyd-3-brenzcatechinat-10-Hydrat. A. Rosenheim, B. Raibmann, 196, 160.
Thoriumhydroxyd. Dielektrizitätskonst. v. Solen u. Gelen. R. Fricke, L. Havestadt, 196, 120.
3-Thorium-2-Kalium-7-brenzeatechinat-20-Hydrat. A. Rosenheim, B. Raibmann, 196, 160.
2-Thorium-2-Pyridinium-4-hydroxyd-3-brenzcatechinat-10-Hydrat. A. Rosenheim, B. Raibmann, 196, 160.
Titan. Best., colorimetr., m. H_2O_2 . H. Ginsberg, 198, 162.
 — Ursache d. Färbg. v. Amethyst u. Rauchquarz. J. Hoffmann, 196, 225.
Titan-2-Ammonium-3-brenzcatechinat-1-Hydrat. A. Rosenheim, G. Schendel, 196, 160.
Titan-2-Anilinium-3-brenzcatechinat-1-Anilin-1-Hydrat. A. Rosenheim, G. Schendel, 196, 160.
Ortho-Titanate v. Magnesium, Zink, Kobalt u. Mangan; Röntgenogramm, Kristallgitter, Dichte. S. Holgersson, A. Herrlin, 198, 69.
Titan-1-Barium-3-brenzcatechinat-8-Hydrat. A. Rosenheim, G. Schendel, 196, 160.
Titanborid. Darst., Leitverm., el. K. Moers, 198, 233.

- Titan-1-carbid.** Reindarst., Leitverm., el.; Smpp. d. Gemische m. TiN. C. Agte, K. Moers, 198, 233.
- Titan-2-Chinolinium-3-brenzcatechinat-1-Hydrat.** A. Rosenheim, G. Schendel, 196, 160.
- Titan-2-Cinchoninium-3-brenzcatechinat-1-Hydrat.** Spaltg. i. opt. Isomere. A. Rosenheim, G. Ebert, 196, 160.
- Titan-4-hydroxyd.** Darst. a. Eisentitanatlsagg. durch Hydrolyse. P. Askenasy, K. Heise, 196, 257.
- Titan-2-Kalium-3-brenzcatechinat-4-Anilin.** A. Rosenheim, G. Schendel, 196, 160.
- Titan-2-Kalium-3-brenzcatechinat-5-(1)-Hydrat.** A. Rosenheim, G. Schendel, 196, 160.
- Titan-2-Kalium-6-fluorid.** H. Ginsberg, G. Holder, 196, 188.
- Titan-2-Kalium-1-oxy-4-fluorid.** H. Ginsberg, G. Holder, 196, 188.
- Titan-2-Kalium-6-fluorid-1-Hydrat.** Darst., Entwässerung. H. Ginsberg, G. Holder 196, 188.
- Titan-2-Kalium-1-oxy-2-oxalat-2-Hydrat.** Anwdg. z. Reindarst. v. TiO_2 aus Eisentitanat. P. Askenasy, K. Heise, 196, 257.
- Titan-1-Kobalt-3-brenzcatechinat-8-Hydrat.** A. Rosenheim, G. Schendel, 196, 160.
- Titan-1-Magnesium-3-brenzcatechinat-8-Hydrat.** A. Rosenheim, G. Schendel, 196, 160.
- Titan-1-Mangan-3-brenzcatechinat-8-Hydrat.** A. Rosenheim, G. Schendel, 196, 160.
- Titan-1-Nickel-3-brenzcatechinat-8-Hydrat.** A. Rosenheim, G. Schendel, 196, 160.
- Titan-1-nitrid.** Darst., Smp., Leitverm., el. C. Agte, K. Moers, 198, 233.
- Titan-2-oxyd.** Darst. a. Eisentitanat; Reinigung; Deckfähigkeit. P. Askenasy, K. Heise, 196, 257.
- Schmelzdiagramm d. Gemische m. Zirkonoxyd. H. v. Wartenberg, W. Gurr, 196, 374.
- Titan-2-Pyridinium-3-brenzcatechinat-4-Hydrat.** A. Rosenheim, G. Schendel, 196, 160.
- Titan-2-Rubidium-3-brenzcatechinat-4-Anilin.** A. Rosenheim, G. Schendel, 196, 160.
- Titan-2-Rubidium-3-brenzcatechinat-5(-1)-Hydrat.** A. Rosenheim, G. Schendel, 196, 160.
- Titansäure.** Diff.-Koeff, Mol.-Gew i. Lsgg. H. u. W. Brintzinger, 196, 44.
- Titan-2-sulfat.** Darst. a. Eisentitanat u. Hydrolyse s. Lsgg. P. Askenasy, K. Heise, 196, 257.
- Titan-1-oxy-1-sulfat.** Bldg. b. Aufschluß v. Eisentitanat m. H_2SO_4 . P. Askenasy, K. Heise, 196, 257.
- Titan-2-Toluidinium-3-brenzcatechinat-1-Toluidin-1-Hydrat.** A. Rosenheim, G. Schendel, 196, 160.
- Titanweiß.** Herstellung u. Untersuchung. P. Askenasy, K. Heise, 196, 257.
- Titan-2-Xylidinium-3-brenzcatechinat-1-Hydrat.** A. Rosenheim, G. Schendel, 196, 160.
- Titan-1-Zink-3-brenzcatechinat-8-Hydrat.** A. Rosenheim, G. Schendel, 196, 160.
- Ton.** Chlorierung m. Cl_2 od. HCl ohne od. mit C-zusatz unter Bldg. v. AlCl_3 u. SiCl_4 . V. J. Spitzin, O. M. Gwosdewa, 196, 289.
- Verh. b. Erhitzen, best. a. d. Ausdehnung; Entwässerung u. Zerfall. R. Schwarz, W. Klös, 196, 213.

U.

- Überführungszahl** v. Ionen fester Elektrolyte. C. Tubandt, H. Reinhold, G. Liebold, 197, 225.
- Umwandlung** v. α - u. β -Wolfram. H. Hartmann, F. Ebert, O. Bretschneider, 198, 116.
- Umwandlungslinie** v. Kalium-Natriumnitratgemischen. G. Tammann, A. Ruppelt, 197, 65.

Umwandlungspunkte, ihre Rolle b. Rkk. zw. festen Stoffen. J. A. Hedvall, E. Garping, N. Lindekrantz, L. Nelson, 197, 399.

Unterbromige Säure s. *Hypo*-Bromigsäure.

2-Uran-4-Ammonium-6-brenzcatechinat-1-Brenzcatechin-8-Hydrat (U^{IV}). A. Rosenheim, B. Raibmann, 196, 160.

3-Uran-8-oxyd. Katalysator d. Zerfalls v. Wasserdampf an Kohle. B. Neumann, C. Kröger, E. Fingas, 197, 321.

Uran-3-oxyd-sol. Rk. m. 2-Vanadin-5-oxyd-solen unter Bldg. v. $UO_3 \cdot V_2O_5$ u. $UO_3 \cdot 2V_2O_5$ -solen. V. A. Kargin, 198, 79.

Uransäure-Vanadinsäure-sole. Rk.-geschw. d. Bldg. a. UO_3 - u. V_2O_5 -solen. V. A. Kargin, 198, 79.

Uran-2-Vanadin-8-oxydsole. Rk.-geschw. d. Bldg. a. UO_3 - u. V_2O_5 -solen. K. A. Kargin, 198, 79.

V.

Vanadinborid. Darst., Leitverm., el. K. Moers, 198, 233.

Vanadin-1-carbid. Darst., Leitverm., el. K. Moers, 198, 233.

Vanadin-1-nitrid. Darst., Leitverm., el. K. Moers, 198, 233.

2-Vanadin-5-oxyd-sol. Rk. m. Uran-3-oxyd-sol unter Bldg. v. $UO_3 \cdot V_2O_5$ u. $UO_3 \cdot 2V_2O_5$ -solen. V. A. Kargin, 198, 79.

Verbrennungsbombe. Anwdg. z. Best. d. Bldgs.-wärme v. NF_3 . O. Ruff, H. Wallauer, 196, 421.

Verdampfungswärme s. Wärmetönung d. Verdampfung.

Vergütbarkeit v. Blei-Cadmium-Antimonlegg. B. Garre, A. Müller, 198, 297.

Verteilung d. Ionen eines Salzpaares b. Diffusion durch eine Membran. H. u. W. Brintzinger, 196, 61.

Viskosität s. Zähigkeit.

W.

Wärmeinhalt d. Elemente; Bezz. z. Schmelzwärme u. spez. Wärme. Z. Herrmann, 198, 204.

Wärmetönung d. Bldg. v. Chlorfluorid. O. Ruff, W. Menzel, 198, 375.

— d. Bldg. v. Fluorwasserstoff. O. Ruff, W. Menzel, 198, 375.

— d. Bldg. d. Nitride v. Chrom u. Mangan. B. Neumann, C. Kröger, H. Haebler, 196, 65.

— d. Bldg. v. Sauerstofffluorid. O. Ruff, W. Menzel, 198, 375.

— d. Bldg. v. Silicium-2-oxyd-Hydraten. P. A. Thiessen, O. Koerner, 197, 307.

— d. Bldg. v. Stickstoff-3-fluorid. O. Ruff, H. Wallauer, 196, 421.

— d. Bldg. v. Zinkhalogenidamminen. W. Hieber, H. Appel, 196, 193.

— d. Lösung v. Zinkhalogenidamminen. W. Hieber, H. Appel, 196, 193.

— d. Sublimation v. SiF_4 , MoF_6 u. WF_6 . O. Ruff, E. Ascher, 196, 413.

— d. Verdampfung v. Pyridin, Äthylendiamin, Hydrazin, Wasser. W. Hieber, H. Appel, 196, 193.

— d. Verdampfung v. SiF_4 , MoF_6 u. WF_6 . O. Ruff, E. Ascher, 196, 413.

Wasser. Einfl. a. d. Absorption v. CO durch Kupfer-1-halogenide. O. H. Wagner, 196, 364.

— Einfl. a. d. Rk. zw. Thiosulfaten u. Jod. H. Carlsohn, F. Werner, 197, 167.

— s. Rolle b. chem. Rkk. in konz. Elektrolytlsgg. M. Bobtelsky, 197, 161.

Wasser, natürliches. Aggressivität. J. Tillmans, P. Hirsch, 197, 182.

- Wasserdampf.** Einfl. a. d. Entmischung d. Mischkristst. v. Alkalihalogeniden. G. Tammann, A. Ruppelt, 197, 65.
 — Einfl. a. d. katalyt. Zerfall v. Methanol durch ZnO. G. F. Hüttig, I. Fehér, 197, 129.
 — Einw. a. Rhenium. K. Moers, 196, 129.
 — Zerfall an Kohlenstoff m. aktivierenden Zusätzen. B. Neumann, C. Kröger, E. Fingas, 197, 321.
- Wasserstoff.** Bldg. a. H₂O-dampf u. Kohle i. Ggw. v. aktivierenden Zusätzen. B. Neumann, C. Kröger, E. Fingas, 197, 321.
 — Einfl. a. d. katalyt. Zerfall v. Methanol durch ZnO. G. F. Hüttig, I. Fehér, 197, 129.
 — Verh. i. d. stillen elektr. Entladung; Spaltung i. Atome; Bldg. v. Hyzon H₃? R. Schwarz, P. Royen, 196, 11.
- Wasserstoffatome.** Bldg. b. Einw. d. elektr. Entladung auf Wasserstoff; Adsorption. R. Schwarz, P. Royen, 196, 11.
- Wasserstoffelektrode.** Exper. Untersuchung. V. Čupr, O. Viktorin, 198, 363.
- Wasserstoffionen, aggressive.** Ursache d. Aggressivität v. nat. Wässern. J. Tillmans, P. Hirsch, 197, 182.
- Wasserstoffionenkonzentration** v. Salzen; Mess. m. d. Hydrochinhydrone- od. Chinochinhydroelektrode. V. Čupr, 198, 310.
- Widerstand, elektrischer** s. Leitvermögen, elektrisches.
- Wolfram.** Darst. durch Elektrolyse v. WO₃ i. Phosphatschmelzen; neue Form; Röntgenogramme, Kristallgitter, Dichten, Umwandlung d. Formen. H. Hartmann, F. Ebert, O. Bretschneider, 198, 116.
 — Leitverm., el. K. Moers, 198, 233.
- Wolfram-2-Ammonium-1-oxy-5-bromid (W^v).** H. Paulssen-v. Beck, 196, 85.
- Wolfram-2-arsenid.** Darst., D. E. Heinroth, W. Biltz, 198, 168.
- Wolframat** v. Natrium; Leitverm. d. Schmelzen. V. Spitzin, Al. Tscherepneff, 198, 276.
- 6Wolframation.** Existenzgeb. i. Wolframatlsgg., best. a. d. Dialysenkoeff. H. u. W. Brintzinger, 196, 55.
- Wolframborid.** Vers. z. Darst. K. Moers, 198, 233.
- Wolfram-2-Caesium-1-oxy-5-bromid (W^v).** H. Paulssen-v. Beck, 196, 85.
- Wolfram-6-fluorid.** D., Kp., Smp., Dampfdruck, Sublimationswärme. O. Ruff, E. Ascher, 196, 413.
- Wolfram-3-oxyd.** Leitverm., el. s. Schmelzlsgg. i. Na₂WO₄. V. Spitzin, Al. Tscherepneff, 198, 276.
 — Zers.-spanng. u. Elektrolyse s. Lsgg. i. Phosphatschmelzen unter Bldg. v. Metall. H. Hartmann, F. Ebert, O. Bretschneider, 198, 116.
- Wolfram-2-phosphid.** Darst., D. E. Heinroth, W. Biltz, 198, 168.
- Wolfram-1-Pyridinium-1-oxy-4-bromid (W^v).** H. Paulssen-v. Beck, 196, 85.
- Wolfram-2-Rubidium-1-oxy-5-bromid (W^v).** H. Paulssen-v. Beck, 196, 85.
- Isopoly-Wolframsäuren.** Mol.-Geww. b. versch. pH, best. a. d. Dialysenkoeff. H. u. W. Brintzinger, 196, 55.
- Wolfram-1-Tetraäthylammonium-1-oxy-4-bromid-1-Hydrat (W^v).** H. Paulssen-v. Beck, 196, 85.

Z.

- Zähigkeit** v. Ricinusöl b. tiefen Temp. u. unter Druck. G. Tammann, A. Pape, 197, 90.
- Zersetzungsspannung** s. Potential, galvanisches d. Zersetzung.
- Zink.** Auflsgs.-geschw. i. Chlorwasserstoffsäure i. Ggw. v. KCN, As₂O₃, H₂S, J. K. Jabłczyński, J. Maczkowska, 197, 292.
 — Autoxydation; Verh. geg. Wasser u. Luft. Al. St. Cocosinschi, 197, 270.
- Zink-2-bromid-1-Äthylendiamin.** Bldgs.- u. Lsgs.-wärme, Konst. W. Hieber, H. Appel, 196, 193.

- Zink-2-bromid-3-Äthylendiamin.** Bldgs.- u. Lsgs.-wärme, Konst. W. Hieber, H. Appel, 196, 193.
- Zink-2-bromid-2-Anilin.** Bldgs.- u. Lsgs.-wärme, Konst. W. Hieber, H. Appel, 196, 193.
- Zink-2-bromid-2-Hydrazin.** Bldgs.- u. Lsgs.-wärme, Konst. W. Hieber, H. Appel, 196, 193.
- Zink-2-bromid-3-o-Phenylendiamin,** Bldgs.- u. Lsgs.-wärme, Verh. geg. NH_3 , Konst. W. Hieber, H. Appel, 196, 193.
- Zink-2-bromid-2-Pyridin.** Bldgs.- u. Lsgs.-wärme, Konst. W. Hieber, H. Appel, 196, 193.
- Zinkcarbonat, basisches.** Bldg. a. Zink durch feuchte Luft. Al. St. Cocosinschi, 197, 270.
- Zink-2-chlorid-1-Äthylendiamin.** Bldgs.- u. Lsgs.-wärme, Konst. W. Hieber, H. Appel, 196, 193.
- Zink-2-chlorid-3-Äthylendiamin.** Bldgs.- u. Lsgs.-wärme, Konst. W. Hieber, H. Appel, 196, 193.
- Zink-2-chlorid-2-Anilin.** Bldgs.- u. Lsgs.-wärme, Konst. W. Hieber, H. Appel, 196, 193.
- Zink-2-chlorid-2-Hydrazin.** Bldgs.- u. Lsgs.-wärme, Konst. W. Hieber, H. Appel, 196, 193.
- Zink-2-chlorid-1-o-Phenylendiamin.** Bldgs.- u. Lsgs.-wärme, Verh. geg. NH_3 , Konst. W. Hieber, H. Appel, 196, 193.
- Zink-2-chlorid-6-o-Phenylendiamin.** Bldgs.- u. Lsgs.-wärme, Konst. W. Hieber, H. Appel, 196, 193.
- Zink-2-chlorid-2-Pyridin.** Bldgs.- u. Lsgs.-wärme; Konst. W. Hieber, H. Appel, 196, 193.
- Zink-2-jodid-1-Äthylendiamin.** Bldgs.- u. Lsgs.-wärme, Konst. W. Hieber, H. Appel, 196, 193.
- Zink-2-jodid-3-Äthylendiamin.** Bldgs.- u. Lsgs.-wärme. W. Hieber, H. Appel, 196, 193.
- Zink-2-jodid-2-Anilin.** Bldgs.- u. Lsgs.-wärme, Konst. W. Hieber, H. Appel, 196, 193.
- Zink-2-jodid-2-Hydrazin.** Bldgs.- u. Lsgs.-wärme, Konst. W. Hieber, H. Appel, 196, 193.
- Zink-2-jodid-3-o-Phenylendiamin.** Bldgs.- u. Lsgs.-wärme, Verh. geg. NH_3 , Konst. W. Hieber, H. Appel, 196, 193.
- Zink-2-jodid-2-Pyridin.** Bldgs.- u. Lsgs.-wärme, Konst. W. Hieber, H. Appel, 196, 193.
- Zinkoxyd.** Adsorbens f. org. Farbstoffe; Einfl. d. Vorgeschichte. G. F. Hüttig, W. Neuschul, 198, 219.
- Darst., Katalysator d. Methanolzerfalls. G. F. Hüttig, I. Fehér, 197, 129.
- Katalysator d. Methanolzerfalls; Einfl. d. Vorgeschichte (Herstellung). G. F. Hüttig, O. Kostelitz, I. Fehér, 198, 206.
- Rkk. m. Tantal- u. Nioboxyd i. festem Zustand; Erhitzungslinien d. Gemische. W. Jander, H. Frey, 196, 321.
- Schmelzdiagramm d. Gemische m. Zirkonoxyd. H. v. Wartenberg, W. Gurr, 196, 374.
- Zinksulfat.** Hydrolyse d. Lsg. V. Čupr, 198, 310.
- 2-Zink-1-ortho-titanat.** Röntgenogramm, Kristallgitter, D. S. Holgersson, A. Herrlin, 198, 69.
- Zinn.** Best., maßanalyt., in kleinen Mengen (nach Red. m. Fe) m. Jod. R. Höltje, 198, 287.
- Legg., bin., m. Blei; Mechan. Eigensch. B. Garre, A. Müller, 198, 297.
- Zinn-4-hydroxyd.** Dielektrizitätskonst. v. Solen u. Gelen. R. Fricke, L. Havestadt, 196, 120.
- Zinn-2-oxyd.** Schmelzdiagramm d. Gemische m. Zirkonoxyd. H. v. Wartenberg, W. Gurr, 196, 374.

- Zirkon-2-Ammonium-3-brenzcatechinat-1-Brenzcatechin-1,5-Hydrat.** A. Rosenheim, B. Raibmann, 196, 160.
- 2-Zirkon-4-Ammonium-6-brenzcatechinat-1-Brenzcatechin-5-Hydrat.** A. Rosenheim, B. Raibmann, 196, 160.
- Zirkonborid.** Darst., Leitverm., el., Smp. K. Moers, 198, 233.
- Zirkon-1-carbid.** Darst., Leitverm., el., Smp. C. Agte, K. Moers, 198, 233.
- Zirkon-2-Guanidinium-3-brenzkatechinat-6-Hydrat.** A. Rosenheim, B. Raibmann, 196, 160.
- 2-Zirkon-2-Kalium-5-brenzcatechinat-20-Hydrat.** A. Rosenheim, B. Raibmann, 196, 160.
- Zirkon-1-nitrid.** Darst., Smp., Leitverm., el. C. Agte, K. Moers, 198, 233.
- Zirkon-2-oxyd.** Schmelzdiagramm d. bin. Gemische m. Fe_2O_3 , Mn_2O_3 , ZnO , CeO_2 , NiO , CoO , TiO_2 , SnO_2 , SiO_2 . H. v. Wartenberg, W. Gurr, 196, 374.
- Schmelzdiagramm d. Gemische m. Berylliumoxyd. O. Ruff, F. Ebert, H. v. Wartenberg, 196, 335.
- 2-Zirkon-2-Pyridinium-5-brenzcatechinat-7-Hydrat.** A. Rosenheim, B. Raibmann, 196, 160.
- Zugfestigkeit v. Rhenium.** C. Agte, K. Moers, 196, 129.
- Zustandsdiagramm d. Blei-Cadmium-Antimonlegg.; Bez. z. Vergütbarkeit.** B. Garre, A. Müller, 198, 297.
- v. Kalium-Natriumnitratgemischen. G. Tammann, A. Ruppelt, 197, 65.
- v. Mehrstoffgemischen; graph. Darst. E. Jänecke, 196, 337.
- d. Syst. Al_2O_3 - Cr_2O_3 - MgO ; Schmelzdiagramm. K. J. A. Bonthron, R. Durrer, 198, 141.
- d. Syst. $\text{MgSO}_4 + \text{K}_2(\text{NO}_3)_2 \rightleftharpoons \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + \text{K}_2\text{SO}_4$ i. Lsg. A. Benrath, A. Sichelschmidt, 197, 113.
- Zustandsgleichung d. vollkommenen Gases.** R. D. Kleeman, 196, 284.

**Der Verlag bittet die Herren Autoren,
ihre Arbeiten in möglichst gedrängter Kürze abzufassen.**

Die Manuskripte sind an

Herrn Prof. Dr. G. Tammann, Göttingen, Schillerstr. 26
einzusenden.

Es wird gebeten, die Manuskriptblätter nur auf einer Seite zu beschreiben. Die Drucklegung und Veröffentlichung der Arbeiten erfolgt in der Reihenfolge des Einlaufes.

Figuren. Alle Vorlagen zu den Kurven sind gesondert vom Text auf glattem Papier möglichst mit hellblauem Millimeternetz (Koordinatenpapier) einzureichen (Kurven und Koordinatenlinien am besten mit Tusche ausgezogen, Beschriftung nur mit Bleistift eingetragen). Die Vorlagen sind zweckmäßigerweise in einfacher bis doppelter Größe (doppelte Länge der Koordinaten), in der die Wiedergabe in der Zeitschrift gewünscht wird, auszuführen. Wenn die graphisch dargestellten experimentellen Bestimmungen Fehler haben, die höchstens ein Prozent des gemessenen Wertes ausmachen, so ist neben der graphischen Darstellung eine Wiedergabe der Messungen in Tabellenform nicht nötig. Zeichnungen von Apparaten müssen ebenfalls auf glattem Papier, aber ohne Millimeternetz geliefert werden. Jeder Figur (sowohl von Kurven, wie von Apparaten und Abbildungen) muß eine Unterschrift beigelegt sein, so daß die Figur unabhängig vom Text der Abhandlung wieder erkennbar ist.

Anmerkungen: Der Name des im Text genannten Autors ist zu wiederholen. Die Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie ist mit „Z. anorg. u. allgem. Chem.“ zu zitieren, nicht mit „diese Zeitschrift“.

Klischees. Wenn von seiten der Herren Autoren der Zeitschrift f. anorg. u. allg. Chemie für den Druck ihrer Arbeiten Klischees zur Verfügung gestellt werden, so sind dieselben direkt an die

Buchdruckerei Metzger & Wittig in Leipzig C 1, Hohe Strasse 1,
zu senden.

Sonderabzüge. Jedem Autor werden 50 Sonderabzüge mit Umschlag umsonst geliefert. Mehr gewünschte Sonderabzüge werden

bei einem Umfange bis zu $\frac{1}{2}$ Bogen mit je 15 Pfg.,
bei einem Umfange bis zu 1 Bogen mit je 20 Pfg.,
Umschlag mit je 5 Pfg. berechnet.

Anschrift des Verlages: Leopold Voss, Leipzig C 1, Salomonstr. 18b.

Bei der Redaktion eingelaufene Schriften

Union Internationale de Chimie. Comptes rendus
de la Dixième Conférence. Liège, 14—20 Sept. 1930.
Secrétariat Général **Jean Gérard**, 49 Rue des Ma-
thurins, Paris.

Grenzflächenvorgänge in der unbelebten und belebten Natur

Von **Prof. Dr. David Reichinstein**, Berlin.

Mit einem Geleitwort von Prof. Dr. A. Einstein,
Berlin. XIV, 434 Seiten mit 69 Figuren im Text.
1930. 8°. Rm. 34.50, geb. Rm. 36.50

AUS DEM INHALTSVERZEICHNIS:

Aus Kapitel 2: Adsorptionskatalyse. Der Vorgang des Leuchtens des Phosphors und Passivität der Metalle. Aus Kapitel 4: Die Adsorptionsvorgänge der Biochemie. Was sind Antiseptika, Antipyretika, Hypnotika, Narkotika, Lokalanästhetika? Erhöhung der Selektivität der Gifte, als leitendes Prinzip der Chemotherapie der bakteriellen Erkrankungen. Aus Kapitel 5: Die Erfahrungswelt der galvanischen Polarisation. Die Methodologie der Stromdichte-Spannungskurven. Die Kinetik der anodischen Sauerstoffentwicklung. Der Meßapparat der Kinetik der Elektrodenvorgänge. Der elektromotorisch wirksame Raum. Elektrochemische Passivität. Die galvanische Polarisation der festen lichtempfindlichen Selenzelle. Aus Kapitel 9: Die Dynamik der Adsorptionsvorgänge. Wo soll der Adsorptionsraum lokalisiert gedacht werden? Die Verallgemeinerung des Verdrängungsprinzips.

Das Buch behandelt die Kinetik der heterogenen Vorgänge, zu denen ja die überwiegende Anzahl aller Vorgänge der Natur gehört, und denen die Adsorptionsvorgänge zugrunde liegen. Aus dem Buche wird der Leser entnehmen können, daß nicht nur die unmittelbar gegebenen heterogenen Vorgänge und die biochemischen Vorgänge, sondern auch die elektrochemischen sowie die Vorgänge des Richardson-Effektes einen Adsorptionscharakter besitzen. Ein großer Teil der theoretischen Verallgemeinerungen sowie der experimentellen Ergebnisse stellt die Arbeiten des Verfassers und seiner Mitarbeiter während seiner 20 jähr. Tätigkeit dar.

Die chemische Emissionsspektralanalyse

Grundlagen und Methoden.

Von Dr. rer. nat. **Walther Gerlach**, o. ö. Prof. der Physik a. d. Univ. München, und Dr. rer. nat. **Eugen Schweitzer**, Dipl.-Ing. Frankfurt a. M., vorm. Assistent am Physikal. Institut Tübingen.
VI, 120 Seiten mit 53 Fig. im Text. 1930. gr. 8°. V Kart. Rm. 12.60

Zeitschrift für physikalische Chemie: Das Buch ist flüssig und leichtverständlich geschrieben und enthält eingehende Angaben über die zur Ausführung der Spektralanalyse erforderlichen Apparate, den Gang der Untersuchung, die dabei gemachten praktischen Laboratoriumserfahrungen usw. Inhalt wie Ausstattung lassen nichts zu wünschen übrig. Das Buch kann daher warm empfohlen werden. Riesenfeld.

Das mit V bezeichnete Werk erschien in der Verlagsabteilung Leopold Voss

Johann Ambrosius Barth / Verlag / Leipzig

